



# Incertitudes photochimiques dans les modèles de l'atmosphère de Titan : Revue et conséquences

Eric Hébrard

## ► To cite this version:

Eric Hébrard. Incertitudes photochimiques dans les modèles de l'atmosphère de Titan : Revue et conséquences. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2006. Français. NNT : . tel-00140071

**HAL Id: tel-00140071**

**<https://theses.hal.science/tel-00140071>**

Submitted on 4 Apr 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**l'Université Paris VII - Denis DIDEROT**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT  
D'ÎLE DE FRANCE

**par Eric Hébrard**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

---

**INCERTITUDES PHOTOCHEMIQUES  
DANS LES MODÈLES DE L'ATMOSPHÈRE DE TITAN :  
REVUE ET CONSÉQUENCES**

---

**Soutenue le :** 23 Novembre 2006

**Après avis de :**

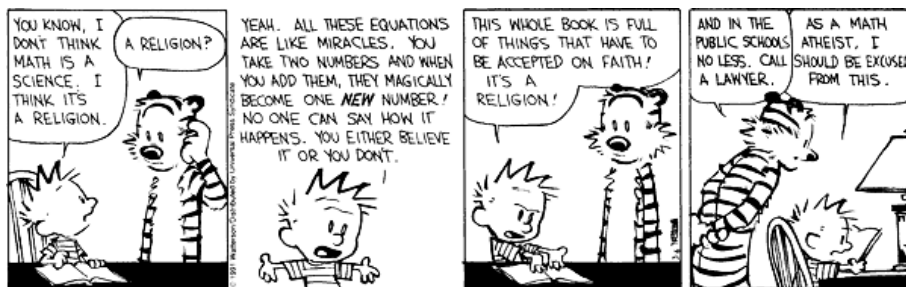
Ian SIMS ..... Rapporteurs

Christophe SOTIN

**Devant la Commission d'examen formée de :**

Emmanuel LELLOUCH	Astronome, LESIA .....	Président
Ian SIMS	Professeur, PALMS, Univ. de Rennes I ...	Rapporteur
Christophe SOTIN	Professeur, Univ. de Nantes .....	Rapporteur
François RAULIN	Professeur, Univ. Paris XII .....	Directeur de thèse
Yves BÉNILAN	Directeur de recherche, LISA .....	Directeur de thèse
Michel DOBRIJEVIC	Maître de conférence, Univ. de Bordeaux I	Examineur





© Copyright 1991 Bill Watterson et Universal Press Syndicate. Tous droits réservés.





# Remerciements



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 L'atmosphère de Titan</b>	<b>5</b>
Bibliographie . . . . .	15
<b>2 Modélisation photochimique de l'atmosphère de Titan</b>	<b>17</b>
2.1 Principe de la modélisation photochimique . . . . .	17
2.2 La structure physique de l'atmosphère . . . . .	18
2.3 Transfert radiatif ultraviolet . . . . .	20
2.3.1 Transfert radiatif ultraviolet . . . . .	20
2.3.2 La diffusion Rayleigh . . . . .	24
2.3.3 Application de la méthode à une diffusion quelconque . . . . .	28
2.4 Modélisation photochimique . . . . .	29
2.4.1 Photodissociations . . . . .	29
2.4.2 Cinétique chimique . . . . .	30
2.4.3 Phénomènes de transport . . . . .	35
2.4.4 La condensation . . . . .	39
2.4.5 Résolution numérique . . . . .	42
2.5 Application à Titan . . . . .	53
2.5.1 Profil thermique . . . . .	53
2.5.2 Transfert radiatif . . . . .	60
2.5.3 Modélisation photochimique . . . . .	62
2.6 Corollaires . . . . .	68
Bibliographie . . . . .	75

<b>3</b>	<b>Monte-Carlo et propagation d'incertitudes</b>	<b>77</b>
3.1	La méthode de Monte-Carlo : théorie et applications . . . . .	78
3.1.1	Généralités . . . . .	78
3.1.2	Vitesse limite et théorie des collisions . . . . .	82
3.1.3	Applications atmosphériques . . . . .	85
3.2	Étude préliminaire . . . . .	87
3.3	Corollaires . . . . .	94
	Bibliographie . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Revue des incertitudes photochimiques</b>	<b>99</b>
4.1	Introduction . . . . .	102
4.2	Photochemical sources of uncertainties in Titan's atmosphere modeling . . . . .	103
4.2.1	Photochemistry of hydrocarbons . . . . .	104
4.2.2	Photochemistry of nitriles . . . . .	115
4.2.3	Photochemistry of CO and CO <sub>2</sub> . . . . .	117
4.2.4	Incompletion of chemical schemes . . . . .	119
4.3	Quantifying uncertainties on kinetics parameters . . . . .	120
4.3.1	Photodissociation rates uncertainty . . . . .	121
4.3.2	Bimolecular and termolecular reaction rates . . . . .	123
4.4	Implications for planetary atmospheres modeling . . . . .	127
	References . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Conséquences des incertitudes purement chimiques</b>	<b>141</b>
5.1	Première partie . . . . .	141
5.1.1	Introduction . . . . .	144
5.1.2	Photochemical modeling of Titan's atmosphere . . . . .	146
5.1.3	Uncertainties and Monte-Carlo simulation . . . . .	151
5.1.4	Results of uncertainties analysis and discussion . . . . .	155
5.1.5	Conclusion . . . . .	167
	References . . . . .	176
5.2	Deuxième partie - Résultats complémentaires . . . . .	177
5.2.1	Profils d'incertitudes . . . . .	177
5.2.2	Influence du profil d'ablation d'eau H <sub>2</sub> O . . . . .	181
5.2.3	Budget photochimique du méthane . . . . .	183
5.2.4	Incertainitudes sur les photodissociations . . . . .	191
5.3	Synthèse . . . . .	194

Bibliographie . . . . .	197
<b>6 Applications</b>	<b>199</b>
6.1 Conséquences sur les expériences en laboratoire . . . . .	199
6.2 Conséquences sur les interactions (sub)surface-atmosphère . . . . .	205
Bibliographie . . . . .	215
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>217</b>
<b>A Observations</b>	<b>223</b>
<b>B Sections efficaces d'absorption</b>	<b>229</b>
<b>C Liste des photodissociations</b>	<b>243</b>
<b>D Liste des réactions</b>	<b>255</b>
D.1 Chimie des composés carbonés . . . . .	256
D.2 Chimie des composés azotés . . . . .	263
D.3 Chimie des composés oxygénés . . . . .	266
<b>E Réactions <math>C_2H</math> + hydrocarbures</b>	<b>283</b>
<b>F Autres publications</b>	<b>289</b>



# Introduction

Depuis Juillet 2004, date de son insertion orbitale dans le système de Saturne, l'orbiteur Cassini collecte des données essentielles sur la structure et l'environnement de Saturne et de ses satellites. Le 14 janvier 2005, la sonde Huygens plongeait dans l'atmosphère de Titan pour se poser à sa surface. Les nombreuses données collectées à l'occasion de cette campagne d'observation permettent déjà d'améliorer notablement nos connaissances sur l'origine de la matière organique et des mécanismes responsables de son évolution depuis la formation du Système solaire. Malgré l'absence d'eau liquide permanente à sa surface, des conditions favorables à l'évolution d'une chimie prébiotique rudimentaire vers des systèmes organiques plus complexes sont en effet présentes sur Titan.

Son atmosphère dense et légèrement réductrice, composée principalement d'azote moléculaire  $N_2$  et d'une importante fraction de méthane  $CH_4$ , soumise à de nombreuses sources d'énergie (UV, VUV, rayons X, rayons cosmiques galactiques, électrons magnétosphériques et interplanétaires) fait de Titan un véritable réacteur organique à l'échelle planétaire. Principal précurseur de cette photochimie organique avancée, le méthane pourrait de plus y présenter un cycle troposphérique dont la complexité n'est pas sans évoquer celui de l'hydrosphère

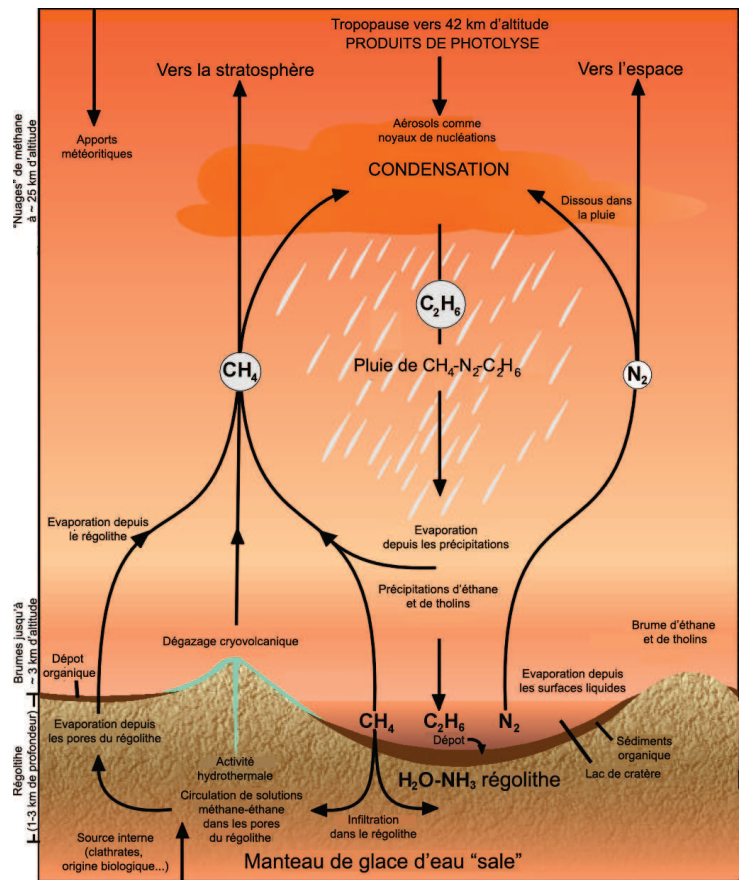


FIG. 1: Cycle du méthane sur Titan



terrestre et son impact sur le climat et la chimie de notre planète. L'abondance actuelle du méthane dans l'atmosphère de Titan, malgré sa décomposition photochimique irréversible et totale en composés plus lourds en quelques millions d'années, implique certainement l'existence d'une source à la surface ou dans les couches plus profondes du satellite. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour cette source : présence de mers ou de lacs de méthane-éthane liquide à la surface, présence de quantités importantes de clathrates (notamment des hydrates de méthane) dans la structure interne, présence hypothétique de bactéries méthanogènes dans l'environnement plus clément des couches plus profondes, existence d'un cryovolcanisme actif transportant le méthane jusque dans l'atmosphère, etc.

Malgré ces récentes observations, notre connaissance de Titan reste tout de même fortement basée sur des représentations théoriques. La modélisation photochimique reste de ce fait un outil essentiel pour la compréhension des mécanismes se déroulant dans son atmosphère, voire même à sa surface. Cependant, cet outil reste fortement lié aux expériences en laboratoire et aux données observationnelles. Si chacune de ces approches apporte en effet ses propres données spécifiques, ce sont leurs couplages qui contribuent de la façon la plus fructueuse à l'étude de l'environnement de Titan. Comme dans toute autre démarche scientifique, pour assurer la pertinence de ces représentations théoriques, il est très important d'évaluer la précision sur les processus physico-chimiques évoqués dans les modèles et d'étudier leur sensibilité aux incertitudes expérimentales, souvent non négligeables, des paramètres photochimiques implémentés dans les modèles. Bien que fréquemment abordées dans la littérature, les études de sensibilités classiques, faisant varier chacun de ces paramètres indépendamment les uns des autres, sont peu pertinentes dans la mesure où elles ne reposent jamais sur des représentations correctes des non-linéarités inhérentes à de tels modèles.

L'objectif de mon travail de thèse a été de développer des modèles aux dimensions réduites (0D et 1D) de l'atmosphère neutre de Titan prenant en compte les différents processus photochimiques dictant son évolution. Pour la première fois, l'impact global de leurs incertitudes sur les résultats théoriques a pu être estimé. Nous nous sommes d'abord appuyé sur une revue, que j'espère la plus exhaustive possible, des incertitudes existantes sur les paramètres photochimiques inclus dans un tel modèle de l'atmosphère de Titan, puis sur un traitement adéquat des non-linéarités à travers l'application d'une méthode de Monte-Carlo. Nous en avons déduit une représentation théorique originale de la précision attachée aux modèles théoriques de cette atmosphère permettant d'une part des interprétations théoriques et observationnelles plus réalistes, et d'autre part des analyses pertinentes de propagation des incertitudes sur différents

paramètres expérimentaux.

Dans le **premier chapitre** de cette thèse, nous exposons la problématique générale concernant la composition de l’atmosphère de Titan, dont nos connaissances actuelles sont limitées par les difficultés de comparaison existant encore entre les observations disponibles et les modèles photochimiques antérieurs à ce travail.

Pour replacer ces difficultés de comparaison dans leur contexte, nous avons choisi de détailler dans le **chapitre 2** la manière dont les modèles théoriques abordent le problème de la reconstitution des abondances des diverses espèces chimiques présentes dans les atmosphères planétaires. Ce chapitre a ainsi pour but de présenter le formalisme mathématique utilisé dans un modèle photochimique général, traduisant l’intégration de ses différents « ingrédients » (transfert radiatif, transport, cinétique, méthode numérique, etc). Nous nous sommes efforcé dans ce chapitre de mettre en lumière les différents choix et inévitables approximations auxquels les modélisateurs, dont nous-mêmes, doivent faire face, en appliquant un tel modèle à une représentation théorique pertinente de l’atmosphère de Titan. Cette représentation est inévitablement entachée d’incertitudes, dûes notamment à la propagation des incertitudes expérimentales sur les paramètres photochimiques qu’elle considère (sections efficaces d’absorption, rendements quantiques et constantes de vitesse). Tout comme pour une observation ou une mesure expérimentale, la valeur scientifique d’une telle représentation théorique ne peut être évaluée en l’absence d’une estimation de l’incertitude attachée aux résultats des calculs.

Nous présentons dans le **chapitre 3** la méthode adoptée pour évaluer la précision des représentations théoriques de l’atmosphère de Titan en tenant compte de leurs non-linéarités, méthode que nous illustrons par une quantification des limites de confiance attachées aux profils d’abondance de divers hydrocarbures, calculés lors d’une simulation pseudo-1D. Bien qu’elle confirme la puissance d’une telle approche pour évaluer la robustesse d’un modèle photochimique, cette étude préliminaire met en évidence les limites de son application adimensionnelle, du moins pour la représentation de la totalité des processus atmosphériques.

Afin de pouvoir déterminer les faiblesses du schéma photochimique adopté de façon plus satisfaisante et/ou apprécier la justesse des contraintes que les observations sont susceptibles de placer sur les résultats théoriques, il nous a donc été nécessaire d’étendre son application à un modèle photochimique 1D de l’atmosphère de Titan. Pour ce faire, une estimation plus rigoureuse des incertitudes expérimentales sur les paramètres photochimiques aux conditions représentatives de cette environnement était indispensable. L’objet du **chapitre 4** est ainsi de présenter la toute première revue systématique, détaillée et critique des données bibliographiques

concernant les paramètres photochimiques inclus dans un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan, afin d'évaluer de façon pertinente leurs incertitudes expérimentales attachées.

Née d'une collaboration avec Michel Dobrijevic du Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux, leur intégration dans un modèle photochimique 1D de l'atmosphère de Titan, développé spécifiquement afin de tenir compte des non-linéarités, a permis pour la première fois d'estimer leur impact sur les résultats théoriques d'un tel modèle et les diverses conséquences qui en dérivent, et dont l'exposé est le sujet du **chapitre 5**.

Nous avons enfin pu témoigner dans le **chapitre 6** de la pertinence de notre approche théorique en tant que véritable outil d'analyse et de recherche. Nous l'avons ainsi confronté d'une part à certaines hypothèses d'interactions (sub)surface-atmosphère et nous l'avons appliqué d'autre part à des études de sensibilité intégrant de nouvelles mesures cinétiques sur une famille de réactions, celles du radical butadiynyl  $C_4H$  avec de nombreux hydrocarbures, dans le cadre d'une collaboration avec S. Le Picard et C. Berteloite du laboratoire PALMS (Physique des Atomes, Lasers, Molécules, Surfaces) de l'Université Rennes I.

## Chapitre 1

# L'atmosphère de Titan : observations, modélisation et problématique

Première des lunes de Saturne à avoir été découverte (Huygens (1659)), Titan est le seul satellite du Système solaire à posséder une atmosphère dense. Celle-ci a été détectée en 1907 par l'astronome espagnol José Comas Solà (Comas Solá (1908)), qui fut témoin d'un phénomène d'assombrissement centre-bord<sup>1</sup> lors de ses observations du satellite et l'associa ainsi à la présence d'une atmosphère. Son existence ne sera pourtant pas confirmée avant 1944 quand Gerard Kuiper y découvrit la signature spectrale du méthane gazeux  $\text{CH}_4$  (Kuiper (1944)), et ce avant même que celui-ci ne soit détecté dans l'atmosphère terrestre (Migeotte (1948)). Jusqu'au milieu des années 1970, le méthane était encore considéré comme le constituant principal de l'atmosphère de Titan, mais les analyses effectuées lors de son survol à moins de 6 500 km par Voyager I en Novembre 1980 permirent de confirmer que l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  était effectivement le composé le plus abondant, comme les derniers modèles de l'époque le suspectaient déjà (Hunten (1978)). Malgré l'importance des toutes premières observations de Titan depuis la Terre, ce sont ces premiers survols du satellite qui nous ont permis de « lever le voile » et d'acquérir les principales données sur ce corps planétaire et son atmosphère dont nous disposons actuellement.

Nous pourrions faire dans ce chapitre l'inventaire exhaustif des nombreuses observations de l'atmosphère de Titan depuis l'époque de ces missions Voyager jusqu'à la toute récente arrivée de la mission Cassini-Huygens dans le système kronien, sans oublier d'évoquer les nombreuses

---

<sup>1</sup>Atténuation plus importante de la lumière réfléchie par le limbe du disque planétaire que celle réfléchie par son centre en présence d'une atmosphère.

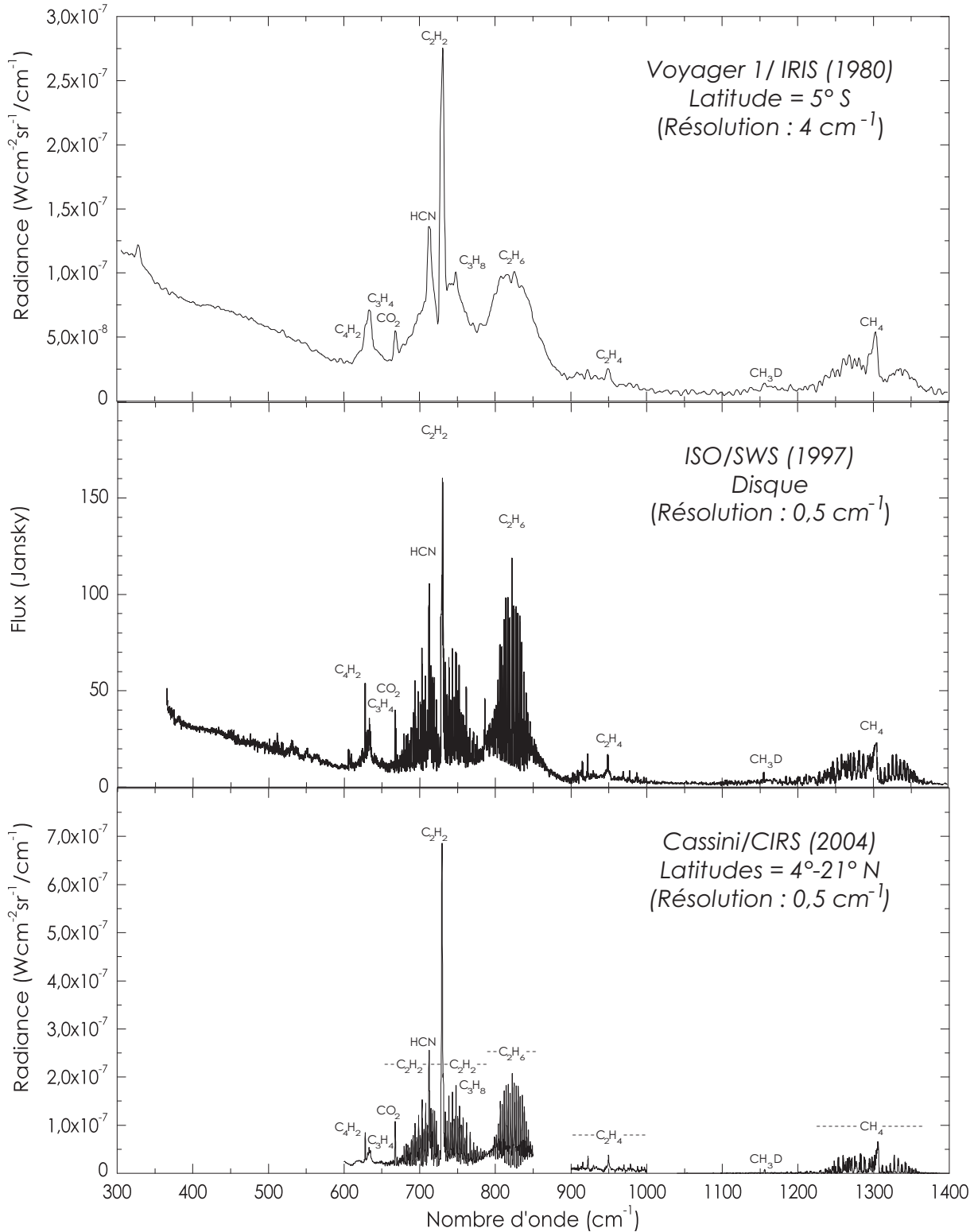


FIG. 1.1: Spectres Voyager 1/IRIS (InfraRed Interferometer Spectrometer) (1980), ISO/SWS (Infrared Space Observatory/Short Wavelength Spectrometer) (Janvier 1997) et Cassini/CIRS (Composite InfraRed Spectrometer) dans la gamme 7-30  $\mu$ m, présentés dans leurs résolutions originelles. Les observations Voyager correspondent à un échantillon centré autour de 5°S de latitude, les observations Cassini à une moyenne de 427 échantillons localisés entre 4°-21°N alors que les observations ISO sont moyennées sur l'ensemble du disque (Coustenis et al. (2003); Flasar et al. (2005)).

Rayon moyen	2 575 km (0,404 R <sub>Terre</sub> )		
Gravité à la surface	1,35 m.s <sup>-2</sup> (0,14 g <sub>Terre</sub> )		
Densité moyenne	1,881 (0,34 d <sub>Terre</sub> )		
Masse	1,346 x 10 <sup>23</sup> kg (0,022 M <sub>Terre</sub> )		
Révolution autour du Soleil	~ 30 ans		
Flux solaire	1,1% celui de la Terre		
Données atmosphériques			
	Altitude (km)	Température (K)	Pression (mbar)
Surface	0	93,7	1470
Tropopause	42	70,4	135
Stratopause	~ 250	~ 187	1,5 × 10 <sup>-1</sup>
Mesopause	~ 490	~ 152	2,0 × 10 <sup>-3</sup>

TAB. 1.1: *Propriétés physiques principales de Titan selon les données Huygens/HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) (Fulchignoni et al. (2005))*

observations du sol avec les plus grands télescopes, tels que le CFHT (Canada-France-Hawaii Telescope), le VLT (Very Large Telescope), l'IRAM (Institut de RadioAstronomie Millimétrique), etc, ainsi que de l'espace, tels les télescopes ISO (Infrared Space Observatory) de l'ESA ou bien HST (Hubble Space Telescope) de la NASA. Les observations de Titan dans le domaine spectral millimétrique ont ainsi permis de détecter des molécules polaires, telles que l'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN ou le monoxyde de carbone CO, qui n'avaient pas été détectées par les sondes Voyager, en sondant une gamme d'altitude pour laquelle il n'existe que très peu de données, ce qui souligne leur importance. Quelle que soit leur nature, ces observations, bien que plus ou moins précises, apportent une contrainte très forte sur la composition atmosphérique. La figure 1.1 illustre ainsi l'évolution de la résolution et de la sensibilité des observations sur ce dernier quart de siècle, étroitement liée au progrès même des techniques embarquées. Le tableau de l'annexe A regroupe les abondances de tous les composés détectés à ce jour dans l'atmosphère de Titan. Les composés dont la non-détection permettrait éventuellement d'assigner des limites supérieures sur leur abondance n'y sont cependant pas indiqués. Ces diverses observations ne seront cependant pas détaillées outre mesure dans cette partie, comme l'exigerait une traditionnelle revue préliminaire, pour ne pas alourdir un manuscrit déjà conséquent. Nous y ferons en revanche référence tout au long de celui-ci; elles appuieront nos réflexions, illustreront nos résultats et étayeront nos discussions.

L'atmosphère de Titan est un milieu dynamique, exhibant des variations dans l'abondance de ses constituants non seulement en fonction de l'altitude et des coordonnées géographiques,

mais également en fonction du temps. Il est par conséquent indispensable de faire appel à la modélisation afin de comprendre et de prédire les variations spatiales et temporelles de la composition de cette atmosphère. Les observations, ne pouvant donner la composition qu'à un temps fixe seulement ou du moins pour une période tributaire du temps de vie de l'instrument utilisé, permettent néanmoins de contraindre le modèle et de valider son caractère prédictif. Pour ce faire, il est nécessaire de caractériser tous les processus physico-chimiques susceptibles d'y intervenir, qui sont alors regroupés dans un modèle nommé modèle photochimique. Les objectifs de celui-ci sont les suivants :

- reproduire et interpréter les abondances des composés observés. C'est le point essentiel de la modélisation photochimique classique. Dans tous les cas, qu'il arrive à reproduire les abondances observées ou non, l'apport d'un modèle photochimique est conséquent. En effet, si les observations sont parfaitement reproduites, l'utilisation du modèle permet de prévoir l'abondance des composés non observés et de poser des contraintes très fortes sur les paramètres. Si, au contraire, le modèle échoue à reproduire les abondances de certains composés, il est alors nécessaire d'en comprendre la cause et ceci peut amener à y inclure de nouveaux processus dont la prise en compte peut éventuellement mettre en évidence leur importance dans la physico-chimie atmosphérique.
- contraindre les paramètres du modèle. Les modèles photochimiques contiennent de nombreux paramètres, comme le transport vertical, les flux externes de matière, le profil thermique, etc. Afin de reproduire les abondances observées, il est nécessaire de bien estimer la valeur de chacun de ces paramètres, qui dépendent souvent les uns des autres. Cela permet ainsi de déterminer le rôle et l'importance des différents processus et de mieux comprendre la physico-chimie de l'atmosphère.
- comprendre et étudier les limites du modèle. La modélisation photochimique n'étant pas parfaite, il restera à déterminer les points posant un problème, et à les étudier plus en détail. En particulier, l'identification des réactions chimiques qui jouent un rôle essentiel dans la chimie atmosphérique dont la cinétique est néanmoins mal connue, est fondamentale.

Un bref survol historique des modèles photochimiques précédents de l'atmosphère neutre de Titan est de rigueur afin d'offrir un contexte solide à ce travail de thèse. En effet, notre connaissance de ce satellite évoluant en continue, la représentation théorique de son atmosphère a dû être mise à jour régulièrement.

Le premier modèle unidimensionnel 1D de la photochimie du méthane à l'échelle planétaire a été développé pour l'atmosphère de Jupiter (Strobel (1973)), puis adapté a posteriori à l'atmosphère de Titan (Strobel (1974)). Celui-ci, conçu avant même que les missions spatiales Voyager

n'aient révélé l'azote moléculaire  $N_2$  comme le composant principal de l'atmosphère de Titan, était donc basé sur les seules observations de l'époque, qui avaient reporté la présence de méthane  $CH_4$ , d'hydrogène  $H_2$ , d'acétylène  $C_2H_2$  et d'éthane  $C_2H_6$  (Danielson et al. (1973); Gillett et al. (1973); Gillett (1975)). Par conséquent, ce premier modèle unidimensionnel simulait la formation d'hydrocarbures simples à partir d'une atmosphère de méthane seul ou d'un mélange de méthane et d'hydrogène. (Allen et al. (1980)) le reprirent et l'améliorèrent afin d'étudier les processus de formation des brumes organiques, supposées de nature « polyyniques »  $C_{2n}H_2$ , à partir d'une atmosphère composée principalement de méthane. Malgré la non représentativité de ces études préliminaires, leurs résultats n'étaient pas en contradiction avec les observations de cette époque, peu nombreuses et imprécises.

Il aura fallu attendre les données de meilleure qualité fournies par les sondes Voyager, pour donner l'impulsion nécessaire à la construction de modèles photochimiques plus représentatifs de l'atmosphère de Titan. Un tel modèle photochimique, incluant la photochimie des hydrocarbures, des composés azotés ainsi que des composés oxygénés, a tout d'abord été développé par Yung et al. (1984). Ils considérèrent un module chimique basé sur celui de Strobel (1973) et mis à jour en incluant notamment la chimie des composés azotés et oxygénés, et supposèrent un profil discontinu du coefficient de diffusion turbulente. Ce modèle a permis de retrouver, pour quelques composés, les valeurs moyennes des abondances observées par Voyager sur la colonne atmosphérique. Cependant, les profils d'abondance calculés de l'éthylène  $C_2H_4$ , du méthylacétylène  $CH_3C_2H$ , du propane  $C_3H_8$  et du diacétylène  $C_4H_2$  s'écartaient notablement des observations. Un travail ultérieur par le même groupe a eu pour but de compléter la chimie des nitriles en rajoutant des voies supplémentaires de formation du cyanogène  $C_2N_2$  et du dicyanoacétylène  $C_4N_2$  (Yung (1987)).

Les modèles subséquents de Toubanc et al. (1995) et de Lara et al. (1996) profitèrent de réanalyses plus fines des spectres observationnels de Voyager (Coustenis et al. (1989, 1991)) et de nouvelles observations millimétriques terrestres (Tanguy et al. (1990); Hidayat et al. (1995)). De plus, les valeurs de quelques paramètres clés du schéma chimique, notamment les rendements quantiques de photodissociation du méthane, avaient été récemment réévaluées (Mordaunt et al. (1993)), permettant de développer de nouveaux modèles. Toubanc et al. (1995) inclurent ainsi un nouveau traitement du transfert radiatif basé sur une approche de type Monte-Carlo, permettant une meilleure description de la diffusion multiple des rayonnements solaires par les espèces gazeuses ou solides dans l'atmosphère et calculant alors des taux de photodissociation de façon plus précise. Ce travail n'a néanmoins pas pu mieux expliquer les abondances observées des quatre composés posant déjà problème précédemment. Lara et al. (1996), quant à eux, inclurent une meilleure description de certains processus physiques, tels que la condensation



à la tropopause, et précisèrent les sources d'oxygène  $O(^3P, ^1D)$  et d'azote  $N(^4S, ^2D)$  atomiques en tenant compte, respectivement, d'un profil de déposition d'eau  $H_2O$  suite à l'ablation de micrométéorites entrant dans la haute atmosphère, ainsi que de la dissociation de l'azote moléculaire  $N_2$  par l'action des photons très énergétiques EUV ( $\lambda < 90$  nm) et des rayons cosmiques galactiques. Les résultats de ce modèle peuvent être considérés comme satisfaisants pour les hydrocarbures en  $C_2$ , dans la mesure où les valeurs de leurs abondances théoriques sont situées dans les barres d'erreur des observations de Voyager. Par contre, celles des composés plus lourds, souffrent de l'utilisation d'un schéma chimique simplifié par rapport aux modèles précédents et, par conséquent, la pertinence des résultats est quelque peu compromise. L'abondance théorique du méthylacétylène  $CH_3C_2H$ , par exemple, présente une différence de plusieurs ordres de grandeur. De plus, le modèle de Lara et al. (1996) ne pouvant pas expliquer simultanément les abondances d'hydrocarbures et de nitriles en utilisant le même profil de diffusion turbulente, les auteurs ont proposé dans un article subséquent que cette disparité pouvait être réduite en considérant un puits d'acide cyanhydrique  $HCN$  dans les brumes d'aérosols (Lara et al. (1999)).

Bien que quelques modèles ionosphériques existait déjà (Keller et al. (1992); Fox et Yelle (1997); Galand et al. (1999), Banaszkiewicz et al. (2000) combinèrent pour la première fois les résultats d'un modèle photochimique de l'atmosphère neutre, celui de Lara et al. (1996), avec une chimie des particules chargées dans l'objectif de construire un modèle couplé de l'atmosphère et de l'ionosphère de Titan pour étudier son influence sur la composition des espèces neutres. Restreinte à la thermosphère, la chimie des espèces chargées s'est avéré peu influencer les abondances stratosphériques des espèces neutres.

Le récent modèle photochimique couplé atmosphère/ionosphère de Wilson et Atreya (2004) considère une meilleure description des processus chimiques, tel le traitement extensif des processus de photodissociation par les photons et les électrons, ainsi que des processus physiques, telle la prise en compte des rayons cosmiques galactiques et de la nature fractale des aérosols. Contrairement aux conclusions des précédents modèles, Wilson et Atreya (2004) proposent une meilleure cohérence entre les résultats et les observations de la basse atmosphère avec pourtant un seul et unique profil de diffusion turbulente. Wilson et Atreya (2004) affirment ainsi que leur modèle améliore les précédents. Toutefois, cet accord entre leurs résultats et les observations de la basse atmosphère nécessite de contraindre arbitrairement de nombreux paramètres du modèle, tels des ajustements sur le flux solaire et/ou l'opacité des aérosols et l'intégration de flux surfaciques. Dans un tel système stochastique avec un si grand nombre de paramètres non contraints, trouver un jeu de paramètres qui permet de faire coller le modèle aux observations n'est pas une amélioration du modèle. Nous montrerons plus tard qu'un bon accord peut être obtenu avec les observations sans tenir compte de plusieurs processus physico-chimiques décrits

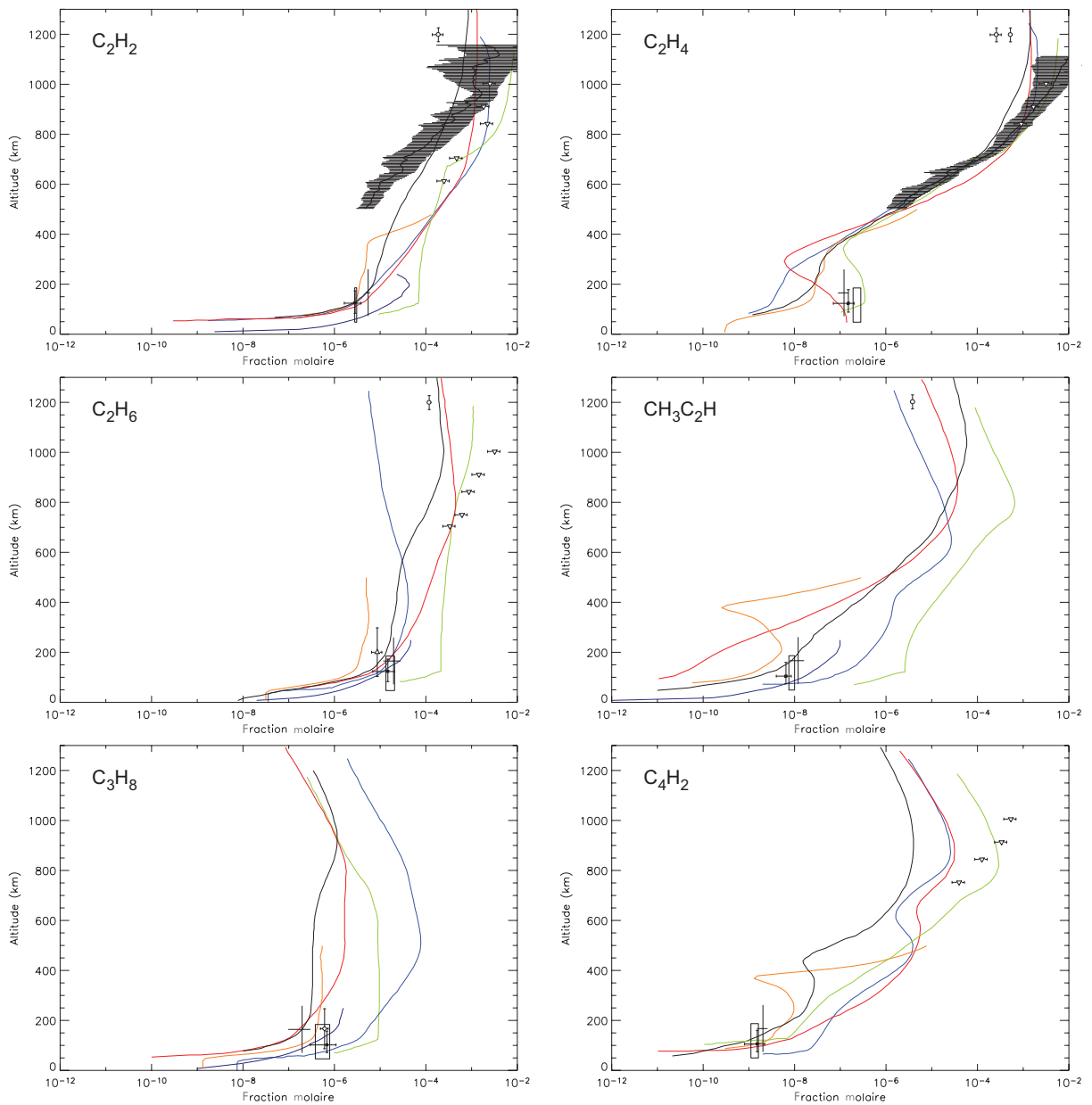


FIG. 1.2: Abondances des principaux hydrocarbures trouvés par divers modèles photochimiques : Yung et al. (1984) (vert), Toublanc et al. (1995) (bleu), Lara et al. (1996) (rouge), Dire (2000) (bleu royal), Lebonnois et al. (2001) (orange) et Wilson et Atreya (2004) (noir). Différentes observations ont été reportées, incluant leurs barres d'erreur en abondance et en altitude. Les boîtes représentent les observations CIRS sur Cassini (Flasar et al. (2005)), les triangles blancs ( $\nabla$ ) les observations UVIS sur Cassini (Shemansky et al. (2005)), les cercles blancs ( $\circ$ ) les observations INMS sur Cassini (Waite et al. (2005)), les réticules noirs (+) les observations ISO (Coustenis et al. (2003)), les lignes horizontales noires les réanalyses des observations UVS sur Voyager 1 (Vervack et al. (2004)) et les carrés noirs ( $\blacksquare$ ) les observations IRIS sur Voyager 1 proche de l'équateur (Coustenis et Bézard (1995)). Pour l'éthane  $C_2H_6$ , les triangles blancs ( $\Delta$ ) représentent les observations millimétriques IRHS-IRTF (Livengood et al. (2002)).

dans l'étude de Wilson et Atreya (2004), dont l'ajout n'améliore en rien notre modèle.

La représentation des phénomènes dynamiques pourrait être une cause des différences importantes existant entre les résultats théoriques des modèles photochimiques unidimensionnels et les observations. Les seuls processus de transport qui sont pris en compte dans ces derniers sont en effet les diffusions turbulentes et moléculaires dans le plan vertical. Ces modèles unidimensionnels, se limitant nécessairement à une saison et une latitude spécifiques, utilisent des valeurs moyennées non représentatives de la dynamique atmosphérique et sont essentiellement restreints aux observations moyennes ou équatoriales. Des mécanismes de transport méridionaux ou zonaux sont cependant susceptibles de modifier la composition locale de l'atmosphère, et le flux solaire varie lui-même en fonction de la saison et de la latitude. Ces variations saisonnières ont depuis longtemps été détectées dans l'atmosphère de Titan, tel que l'enrichissement constaté de l'abondance de la plupart des espèces aux latitudes nord au printemps (Coustenis et Bézard (1995)), mais n'avaient pu être interprétées faute d'outils adaptés.

C'est pourquoi Dire (2000) développa le premier modèle bidimensionnel 2D couplant la photochimie des hydrocarbures avec une circulation méridionale, ajustée pour assurer la cohérence des abondances théoriques de l'éthane  $C_2H_6$  avec les observations. Limité par sa restriction à une altitude de 300 km, ce modèle fut peu après remplacé par celui de Lebonnois et al. (2001) dont l'objectif était d'étudier les variations latitudinales de la composition de la basse stratosphère de Titan. Des processus de diffusion turbulente horizontale sont introduits en plus des transports méridionaux et zonaux, et un modèle de transfert radiatif 3D a été utilisé afin d'améliorer les calculs des taux de photodissociation aux hautes latitudes en hiver. Les variations latitudinales observées sont reproduites pour la plupart des espèces tandis que leurs abondances équatoriales, principalement reliées aux processus purement photochimiques, peuvent être légèrement sous-évaluées, comme c'est le cas pour l'éthylène  $C_2H_4$ , le méthylacétylène  $CH_3C_2H$  et l'acide cyanhydrique  $HCN$ , ou surévaluées, comme c'est le cas pour l'éthane  $C_2H_6$  et le cyanoacétylène  $HC_3N$ .

Les différences importantes entre les valeurs dérivées de ces modèles photochimiques unidimensionnels ou des modèles photochimiques bidimensionnels, à l'équateur, et les observations sont illustrées sur la figure 1.2. Nous ne sommes actuellement toujours pas capables de déterminer si cet écart entre théorie et observation est dû à une incompréhension fondamentale du système ou simplement à des paramètres physiques ou chimiques du modèle qui seraient mal évalués. Pour cela, il faudrait prendre en compte les incertitudes inévitablement propagées dans les calculs considérés au sein de ces modèles, ce qui n'a été abordé que très partiellement jusqu'à

présent dans le cas de l'atmosphère de Titan (Smith (1999)). La section suivante a ainsi pour objectif d'examiner les sources possibles (physiques, chimiques, et numériques) de ces incertitudes dans les modèles photochimiques des atmosphères planétaires, et tout particulièrement dans un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan.

## Bibliographie

- Allen, M., Yung, Y., Pinto, J., 1980. Titan - Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys. J.* 242, L125–L128.
- Banaszkiewicz, M., Lara, L., Rodrigo, R., López-Moreno, J., Molina-Cuberos, G., 2000. A coupled model of Titan's atmosphere and ionosphere. *Icarus* 147 (2), 386–404.
- Comas Solá, J., 1908. Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan. *Astron. Nachr.* 179 (4290), 289–290.
- Coustenis, A., Bézard, B., 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustenis, A., Bézard, B., Gautier, D., 1989. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 1. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80 (1), 54–76.
- Coustenis, A., Bézard, B., Gautier, D., Marten, A., Samuelson, R., 1991. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 3. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus* 89 (1), 152–167.
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H., 2003. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403.
- Danielson, R., Caldwell, J., Larach, D., 1973. An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus* 20 (4), 437–443.
- Dire, J., 2000. Seasonal photochemical and meridional transport model for the stratosphere of Titan. *Icarus* 145 (2), 428–444.
- Flasar, F., et 44 co-auteurs, 2005. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Fox, J., Yelle, R., 1997. Hydrocarbon ions in the ionosphere of Titan. *Geophys. Res. Lett.* 24, 2179–2182.
- Fulchignoni, M., et 42 co-auteurs, 2005. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. *Nature* 438, 785–791.
- Galand, M., Lilensten, J., Toubanc, D., Maurice, S., 1999. The ionosphere of Titan : Ideal diurnal and nocturnal cases. *Icarus* 140 (1), 92–105.

- Gillett, F., 1975. Further observations of the 8-13 micron spectrum of Titan. *Astrophys. J.* 201, L41–L43.
- Gillett, F., Forrest, W., Merrill, K., 1973. 8-13 micron observations of Titan. *Astrophys. J.* 184, L93–L95.
- Hidayat, T., Marten, A., Matthews, H., Paubert, G., Owen, T., Senay, M., Bézard, B., Gautier, D., 1995. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : Retrieval of the vertical profiles of HCN and CO. *Bull. Am. Astron. Soc.* 27, 1106.
- Hunten, D., 1978. A Titan atmosphere with a surface temperature of 200 K. Dans : *The Saturn System*. Jet Propulsion Laboratory, pp. 127–140.
- Huygens, C., 1659. *Systema Saturnium*. La Hague.
- Keller, C., Cravens, T., Gan, L., 1992. A model of the ionosphere of Titan. *J. Geophys. Res.* 97, 12117–12135.
- Kuiper, G., 1944. Titan : a satellite with an atmosphere. *Astrophys. J.* 100, 378–383.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Lara, L., Lellouch, E., Shematovich, V., 1999. Titan's atmospheric haze : the case for HCN incorporation. *Astron. Astrophys.* 341 (1), 312–317.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., 2001. Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus* 152 (2), 384–406.
- Livengood, T., Hewagama, T., Kostiuk, T., Fast, K., Goldstein, J., 2002. Improved determination of ethane ( $C_2H_6$ ) abundance in Titan's stratosphere. *Icarus* 157 (1), 249–253.
- Migeotte, M., 1948. Spectroscopic evidence of methane in the Earth's atmosphere. *Phys. Rev.* 73 (5), 519–520.
- Mordaunt, D., Lambert, I., Morley, G., Ashfold, M., Dixon, R., Western, C., Schnieder, L., Welge, K., 1993. Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.* 98 (3), 2054–2065.
- Shemansky, D., Stewart, A., West, R., Esposito, L., Hallett, J., Liu, X., 2005. The Cassini UVIS stellar probe of the Titan's atmosphere. *Science* 308 (5724), 978–982.
- Smith, N., 1999. Sensibilité des modèles théoriques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples. Thèse de doctorat, Université Paris - Val de Marne (Paris XII), Créteil, FRANCE.
- Strobel, D., 1973. The photochemistry of hydrocarbons in the jovian atmosphere. *J. Atmos. Sci.* 30, 489–498.
- Strobel, D., 1974. The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. *Icarus* 21 (4), 466–470.

- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gerard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85 (1), 43–57.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan’s atmosphere. *Icarus*. 113 (1), 2–26.
- Vervack, R., Sandel, B., Strobel, D., 2004. New perspectives on Titan’s upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus* 170 (1), 91–112.
- Waite, J., et 21 co-auteurs, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.
- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan’s mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Yung, Y., 1987. An update of nitrile photochemistry on Titan. *Icarus* 72 (2), 468–472.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.



## Chapitre 2

# Modélisation photochimique de l'atmosphère de Titan

### 2.1 Principe de la modélisation photochimique

La modélisation photochimique d'une atmosphère a pour but de reproduire de manière théorique les différents processus physico-chimiques affectant les composés susceptibles de s'y trouver (tels que la photodissociation, les réactions chimiques, le transport vertical, etc) afin de calculer leurs abondances relatives et leurs distributions. Dans un volume élémentaire d'atmosphère à l'altitude  $z$ , de pression  $P(z)$  et de température  $T(z)$ , le comportement d'un composé  $i$  de concentration  $n_i(z, t)$  à l'altitude  $z$  et au temps  $t$  peut ainsi être formulé au travers d'une équation unique, dite *équation de continuité*. Cette équation incluent les divers processus de production et de perte chimiques auxquels le composé est soumis, ainsi qu'éventuellement des phénomènes de transport et de condensation :

$$\frac{\partial n_i(z)}{\partial t} = P_i(z) - L_i n_i(z) (-div(\Phi_i(z)) - C_i(z)) \quad (2.1)$$

Les processus chimiques sont traduit par les termes de production chimique  $P_i(z)$  et de perte chimique  $L_i(z)$ , eux-mêmes calculés à partir des constantes des réactions chimiques et des photodissociations faisant intervenir ce composé  $i$ . La prise en compte de ces seuls processus constitue une modélisation adimensionnelle, notée modélisation 0D. L'équation de continuité n'inclue alors pas les termes entre parenthèses. Les phénomènes de transport considérés lors d'une modélisation unidimensionnelle, notée modélisation 1D, et contenus dans le terme de flux du composé  $i$  à cette altitude  $z$ ,  $\Phi_i(z)$ , sont la diffusion moléculaire et la diffusion turbulente. Les pertes éventuelles par condensation sont traduites par le terme  $C_i(z)$ . La modélisation photochimique



consiste ainsi à résoudre une telle équation, à 0D ou 1D, pour tous les composés, à toutes les altitudes. Dans une atmosphère, le nombre de paramètres mis en jeux peut cependant être très important et il s'agit alors de résoudre un système complexe d'équations non-linéaires fortement couplées.

Nous commencerons par rappeler dans une première partie 2.2 les paramètres requis pour décrire la structure globale de l'atmosphère. Les termes de production et perte chimiques incluant les processus de photodissociation, il nous faudra déterminer le flux de photons dans l'atmosphère. Ceci sera l'objet de la partie 2.3 consacrée à l'étude du transfert de rayonnement. La partie 2.4 portera sur la description des différents processus à considérer dans la modélisation photochimique, ainsi que la méthode de résolution adoptée<sup>1</sup>. Enfin, nous présenterons dans la partie 2.5 l'application d'un tel modèle à Titan, en nous attachant à dégager de façon critique les choix des différents paramètres adoptés.

## 2.2 La structure physique de l'atmosphère

Les principales caractéristiques d'une atmosphère sont sa structure thermique  $T(z)$ , son profil de pression  $P(z)$  et sa composition  $n_i(z)$  en fonction de l'altitude. La connaissance des distributions en altitude de la température, de la pression et de la densité dans une atmosphère, constitue le point de départ de tous les modèles photochimiques<sup>2</sup>. Ces distributions sont gouvernées par une petite quantité de relations mathématiques. Le gradient de pression  $P(z)$  est ainsi défini par l'équation de Navier-Stokes qui caractérise l'écoulement d'un fluide à l'altitude  $z$  :

$$\frac{\partial \vec{v}(z)}{\partial t} + (\vec{v}(z) \nabla) \vec{v}(z) = -\overrightarrow{\text{grad}} P(z) + \rho(z) \vec{g}(z)$$

où  $\vec{v}(z)$  est la vitesse d'un volume élémentaire de fluide,  $P(z)$  la pression,  $\rho(z)$  la masse volumique du fluide et  $\vec{g}(z)$  l'accélération de la pesanteur. Dans l'hypothèse de l'équilibre hydrostatique, tout volume élémentaire de fluide est immobile :

$$\vec{v}(z) = \vec{0}$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$-\overrightarrow{\text{grad}} P(z) + \rho(z) \vec{g}(z) = \vec{0}$$

---

<sup>1</sup>Les parties concernant l'étude du transfert radiatif ainsi que celle décrivant le détail de la résolution numérique adoptée sont largement reprises des thèses de Michel Dobrijevic (1996) et Franck Selsis (2000)

<sup>2</sup>Le profil thermique pourrait éventuellement être calculé au moyen d'un modèle radiatif-convectif plus complet dont le développement sort du cadre de ce travail.

$$\overrightarrow{\text{grad}}P(z) = \rho(z)\vec{g}(z)$$

En supposant l'axe vertical  $z$  orienté vers le haut, c'est-à-dire vers les pressions décroissantes, on peut alors en déduire :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g(z) \quad (2.2)$$

avec

$$g(z) = g_0 \frac{R_0^2}{(R_0 + z)^2} \quad (2.3)$$

où  $g_0 = 1,35 \text{ m.s}^{-2}$

Considérons à présent une atmosphère homogène, constituée d'espèces gazeuses de concentration  $n_i(z)$  assimilées idéalement à des gaz parfaits de température  $T(z)$ . Alors la pression atmosphérique  $P(z)$  est également donnée par l'équation des gaz parfaits :

$$P(z) = n(z)k_B T(z) \quad (2.4)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $n(z) = \sum_i n_i(z)$  la concentration totale atmosphérique<sup>3</sup>.

Des deux relations 2.2 et 2.4, on tire :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{\rho(z)g(z)}{n(z)k_B T(z)} dz$$

En introduisant la masse moléculaire moyenne  $M(z) = \rho(z)/n(z)$ , on obtient les relations :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{M(z)g(z)}{k_B T(z)} dz = -\frac{dz}{H_a(z)} \quad (2.5)$$

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\left(\frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} + \frac{1}{H_a}\right) dz \quad (2.6)$$

où  $H_a(z) = k_B T(z)/M(z)g(z)$  est la hauteur d'échelle de l'atmosphère.

Connaissant le profil thermique et la pression au niveau de référence  $P(z_{min})$ , le profil de pression peut être calculé de proche en proche en écrivant :

$$P(z + \Delta z) = P(z) \exp\left(-\int_z^{z+\Delta z} \frac{M(r)g(r)}{k_B T(r)} dr\right) \quad (2.7)$$

---

<sup>3</sup>Plus rigoureusement, en tenant compte des écarts à l'idéalité, cette relation s'écrirait :

$$P(z) = \frac{n(z)k_B T(z)}{F_c(z)}$$

où  $F_c(z)$  est un facteur correctif témoignant de la non-idéalité de l'atmosphère considéré. Ce facteur correctif  $F_c(z)$  peut être calculé de manière semi-empirique.

En supposant une hauteur d'échelle  $H_a(z)$  constante avec l'altitude, c'est-à-dire en considérant idéalement une atmosphère isotherme et homogène, à champ de pesanteur constant, on obtient la loi barométrique :

$$P(z) = P(z_{min}) \exp \left( -\frac{z - z_{min}}{H_a} \right) \quad (2.8)$$

Plus généralement, en choisissant  $\Delta z$  beaucoup plus petit que la hauteur d'échelle  $H(z)$ , les quantités  $g(z)$ ,  $T(z)$  et  $M(z)$  peuvent être considérées constantes et la loi barométrique devient :

$$P(z + \Delta z) = P(z) \exp \left( -\frac{\Delta z}{H(z)} \right) \quad (2.9)$$

## 2.3 Transfert radiatif ultraviolet

### 2.3.1 Transfert radiatif ultraviolet

#### Loi de Beer-Lambert

En l'absence de diffusion, l'absorption d'un faisceau incident d'intensité  $F(\lambda, \infty)$  à la longueur d'onde  $\lambda$  à travers une couche d'atmosphère d'épaisseur  $dl$  est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$dF(\lambda) = -k_{abs}(\lambda)F(\lambda)dl \quad (2.10)$$

où  $k_{abs}$  est le coefficient d'absorption, généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Ce coefficient est proportionnel à la concentration  $n$  du milieu atmosphérique et est également relié à la section efficace d'absorption de ce milieu  $\sigma_{abs}$  par la relation :

$$k_{abs}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda)n \quad (2.11)$$

Par intégration de l'équation 2.10, le flux de rayonnement résultant d'un parcours atmosphérique de longueur  $l$  est ainsi donné par :

$$F(\lambda, l) = F(\lambda, \infty)e^{-\tau_{abs}(\lambda, l)} \quad (2.12)$$

où  $F(\lambda, \infty)$  est le flux incident hors atmosphère et  $\tau_{abs}(\lambda, l)$  l'opacité de l'atmosphère sur cette distance  $l$ . Cette opacité, appelée *profondeur optique*, est définie par :

$$\tau_{abs}(\lambda, l) = \int_l^\infty \sigma_{abs}(\lambda)n(l)dl \quad (2.13)$$

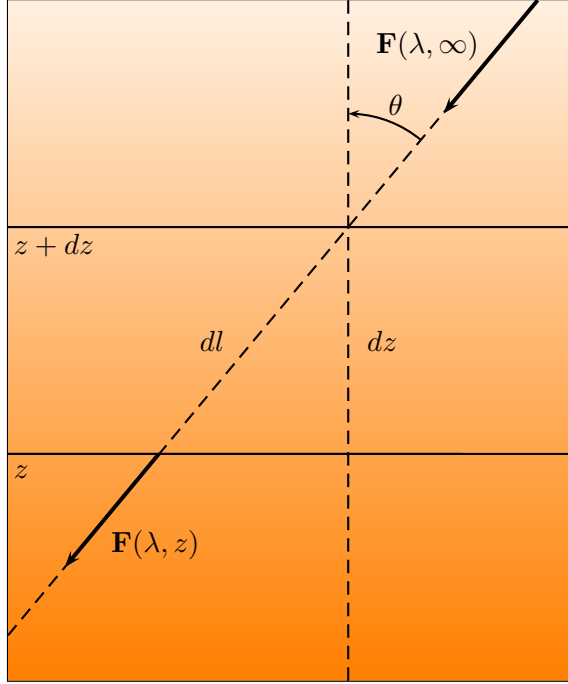


FIG. 2.1: *Trajet du rayonnement dans une atmosphère plane, de couches parallèles.*

Au cours du temps, l'intensité du rayonnement solaire varie avec la position du Soleil, repérée par l'angle d'incidence du rayonnement solaire, ou angle zénithal  $\theta$ , illustré sur la figure 2.1. La longueur  $dl$  parcourue par le flux de rayonnement entre deux couches espacées d'une distance  $dz$  évolue alors selon la relation :

$$dl = \frac{dz}{\cos \theta} \quad (2.14)$$

À partir de cette approximation d'une atmosphère plane, on peut à présent déterminer le flux de rayonnement à une altitude  $z$ . Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée :

$$F(\lambda, z) = F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{abs}(\lambda, z, \theta)} \quad (2.15)$$

avec la profondeur optique à l'altitude  $z$  et la longueur d'onde  $\lambda$  donnée par :

$$\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) = \int_z^\infty \sigma_{abs}(\lambda) n(z) \frac{dz}{\cos \theta} \quad (2.16)$$

Afin de pouvoir traiter numériquement le problème, l'atmosphère réelle, continue et infinie, est remplacée par une atmosphère discrétisée. Celle-ci est constituée d'une superposition de  $N$  couches de même épaisseur  $\Delta z$ . La couche  $j$  est délimitée par les niveaux d'altitudes  $z_j$  et  $z_{j+1} = z_j + \Delta z$ ,  $z_j$  étant compris entre  $z_{min}$  et  $z_{max}$ . L'altitude à mi-couche est notée  $z_{j+\frac{1}{2}}$ .

Appliquée à cette même couche  $j$ , les équations 2.15 et 2.16 s'écrivent de la façon suivante :

$$F(\lambda, z_j) = F(\lambda, z_{j+1})e^{-\tau_{abs}^j(\lambda, z_j)}$$

$$\text{avec } \tau_{abs}^j(\lambda, z_j, \theta) = \sigma_{abs}(\lambda)n(z_j)\frac{\Delta z}{\cos \theta}$$

Dans le cas plus réaliste d'une atmosphère constituée de couches sphériques parallèles, dont la géométrie est schématisée sur la figure 2.2, cette relation donne une bonne approximation de  $dl$  uniquement lorsque le rayon de la planète est grand par rapport à l'épaisseur de l'atmosphère considérée, ou lorsque l'angle zénithal  $\theta$  reste faible. Cependant, pour des rayonnements d'incidence importante (supérieure à 75%), l'effet de la courbure atmosphérique doit en toute rigueur être pris en compte<sup>4</sup>.

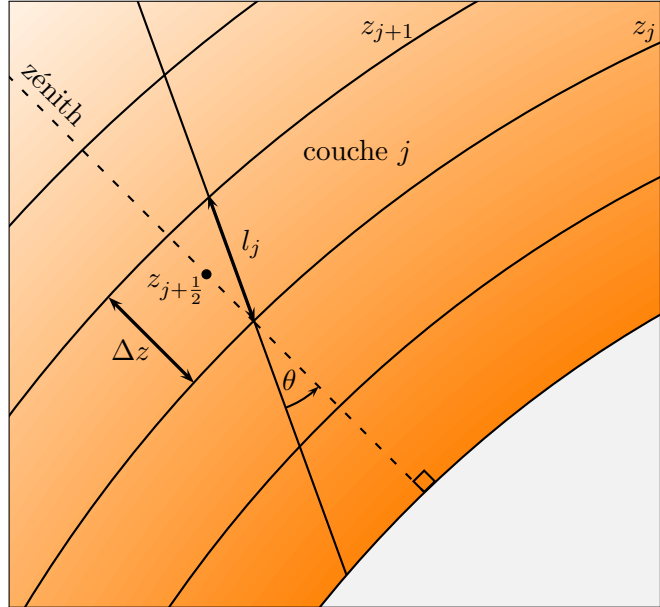


FIG. 2.2: Trajet optique dans une atmosphère discrétisée en couches sphériques. Un rayonnement d'incidence  $\theta$  parcourt une longueur  $l_j$  dans la couche  $j$ .

### Calcul de la profondeur optique

La profondeur optique totale  $\tau_{abs}(\lambda, z, \theta)$  est la somme des profondeurs optiques dues à chaque absorbant. Ainsi, la profondeur optique totale d'absorption entre une altitude  $z$  et le niveau le plus élevée est :

$$\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) = \sum_i \tau_{abs}^i(\lambda) = \sum_i \int_z^\infty \sigma_{abs}^i(\lambda) y_i(z) n(z) \frac{dz}{\cos \theta} \quad (2.17)$$

<sup>4</sup>Pour prendre en compte l'effet de la courbure atmosphérique sur le transfert radiatif et éviter ainsi toute divergence de ces calculs, Smith et Smith (1972) y ont introduit une fonction, nommée *fonction de Chapman*, qui remplace le terme  $1/\cos \theta$  et représente le rapport de l'épaisseur atmosphérique traversée le long du trajet oblique sur l'épaisseur d'atmosphère traversée le long de la verticale.

où  $y_i(z)$  et  $n(z)$  sont respectivement la fraction molaire du composé  $i$  et la concentration totale à l'altitude  $z$ . La *section efficace d'absorption*  $\sigma_{abs}^i(\lambda)$  du composé  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  représente sa probabilité à absorber un photon de cette longueur d'onde. Cette quantité, homogène à une surface, dépend spécifiquement de la nature du composé  $i$  ainsi que de l'énergie du photon considéré.

$\sigma_{abs}^i(\lambda)$  devrait théoriquement être noté  $\sigma_{abs}^i(\lambda, T, P)$  car la section efficace d'absorption dépend de la température et de la pression. Cette dépendance est rarement connue car les expériences en laboratoire sont généralement faites pour une température et une pression données<sup>5</sup>. Pour les composés qui ont fait l'objet d'expérimentations plus poussées et dont les variations de  $\sigma_{abs}(\lambda)$  avec  $T$  et  $P$  ont été quantifiées, cette dépendance est incluse dans la modélisation. Les sections efficaces des espèces chimiques traitées de telle manière dans le modèle sont présentées dans l'annexe B.

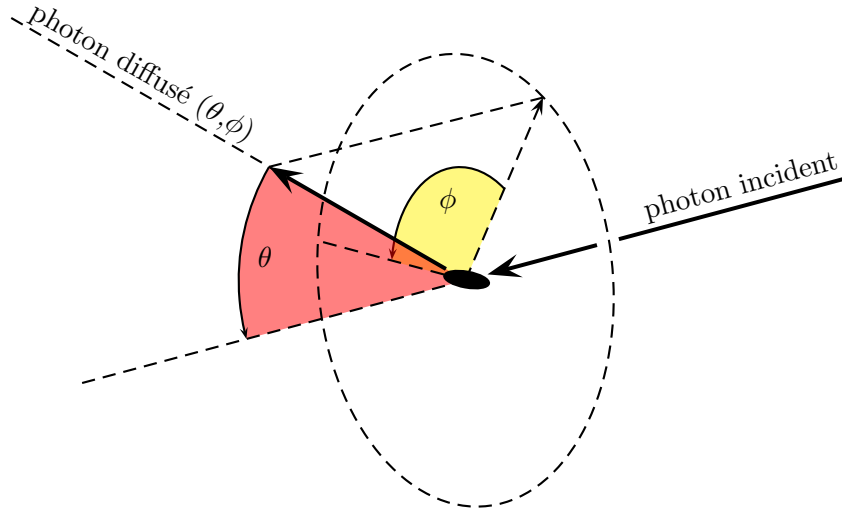


FIG. 2.3: Angle de diffusion.  $\theta$  est l'angle que fait la direction de diffusion avec la direction d'incidence. Dans le cas où le centre diffuseur ne possède pas de symétrie sphérique, il faut définir un angle  $\phi$  dans le plan orthogonal à la direction d'incidence.

Dans les couches plus denses de l'atmosphère, le rayonnement solaire subit également des phénomènes de diffusion par les molécules gazeuses, contribuant ainsi à son atténuation. Il apparaît alors une profondeur optique de diffusion  $\tau_{diff}(\lambda, z, \theta)$  égale à :

$$\tau_{diff}(\lambda, z, \theta) = \sum_i^{N_{diff}} \int_z^\infty \int_\Omega \sigma_{diff}^i(\lambda) y_i(z) n(z) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega dz}{\cos \theta} \quad (2.18)$$

où  $N_{diff}$  est le nombre de composés qui diffusent le rayonnement incident et  $\sigma_{abs}^i(\lambda)$  la section

<sup>5</sup>Nous reviendrons sur ce problème de façon beaucoup plus détaillée dans le chapitre 4.

efficace de diffusion du composé  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$ . La *fonction de phase*  $P(\theta, \phi)$  est la densité de probabilité que le processus de diffusion considéré induise un changement de direction du rayonnement solaire incident dans l'angle solide  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ . En tant que probabilité, cette quantité est toujours positive et satisfait par ailleurs à la condition de normalisation suivante :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P(\theta, \phi) d\Omega = 1 \quad (2.19)$$

Dans le cas d'une diffusion isotrope,  $P(\theta, \phi) = 1$ .

La profondeur optique totale, appelée alors généralement *extinction*, devient alors :

$$\tau_{ext}(\lambda, z, \theta) = \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) + \tau_{diff}(\lambda, z, \theta) \quad (2.20)$$

### 2.3.2 La diffusion Rayleigh

Il y a diffusion de la lumière lorsque tout ou partie d'un rayonnement électromagnétique est dévié sans absorption (ou émission) lors de sa traversée d'un milieu. La diffusion modifie le transfert du flux lumineux dans l'atmosphère et par conséquent les taux de photodissociations. Sa prise en compte est donc nécessaire dans un modèle photochimique. Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est très grande devant la taille du centre diffuseur, une molécule par exemple, ce processus est appelé *diffusion Rayleigh*. Lorsque la taille du centre diffuseur n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, ce processus est appelé *diffusion de Mie* ; il intervient en présence d'aérosols.

La section efficace de diffusion Rayleigh, établi par Strutt, Lord Rayleigh (1861) a été étendue aux molécules gazeuses non isotropes par Cabannes et Rocard (1929) :

$$\sigma_{diff}(\lambda) = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha_p^2 \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta} \quad (2.21)$$

où  $\alpha_p$  est la polarisabilité du composé et  $\delta$  son facteur de dépolarisation. Le dernier terme de cette expression permet de tenir compte de l'anisotropie des molécules ( $\delta = 0$  pour des molécules isotropes). La polarisabilité  $\alpha_p$  est définie par :

$$\alpha_p = \frac{n_r^2 - 1}{4\pi n} \quad (2.22)$$

où  $n_r$  est l'indice de réfraction du gaz et  $n$  sa concentration.

La diffusion des molécules par diffusion Rayleigh n'est pas isotrope et certaines directions

sont privilégiées. La fonction de phase  $P_{diff}(\theta, \phi)$  associée à la diffusion Rayleigh ne dépend néanmoins que de  $\theta$  et est donnée par :

$$P_{diff}(\theta, \phi) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) \quad (2.23)$$

L'intégrale de cette fonction de phase  $P_{diff}(\theta, \phi)$  sur toutes les directions de l'espace est bien égale à 1. On note qu'une diffusion vers l'avant est aussi probable qu'une diffusion vers l'arrière car  $P_{diff}(\theta, \phi) = P_{diff}(-\theta, \phi)$ .

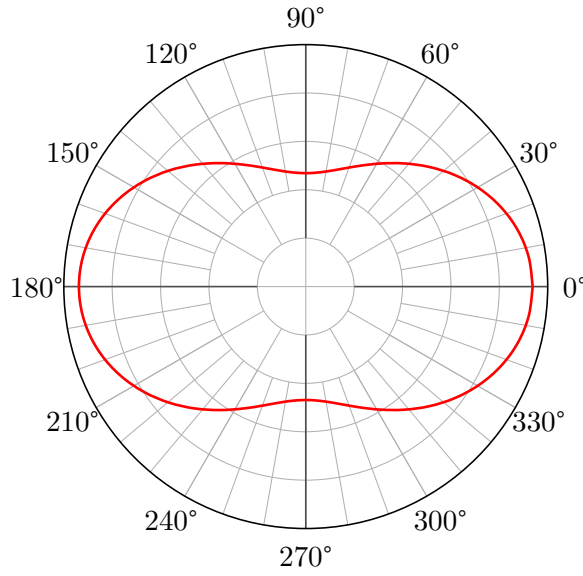


FIG. 2.4: *Fonction de phase associée à la diffusion Rayleigh en fonction de l'angle  $\theta$  exprimé en degrés. Un angle de  $180^\circ$  correspond à une rétro-diffusion.*

### Modélisation de la diffusion

Pour modéliser les effets de la diffusion Rayleigh sur le transfert du rayonnement dans l'atmosphère nous utilisons l'approximation proposée par Isaksen et al. (1977) selon laquelle un photon est diffusé de façon équiprobable avec un angle  $\theta$  de  $0^\circ$  ou de  $180^\circ$ . Avec cette approximation, la diffusion Rayleigh se modélise simplement. Intéressons-nous tout d'abord au cas d'une atmosphère purement diffusante (sans absorption).

À chaque niveau  $z_j$  de notre atmosphère discrétisée est attribué un flux montant  $F^\uparrow(\lambda, z_j)$  et un flux descendant  $F^\downarrow(\lambda, z_j)$ . Le flux total à cette altitude  $z_j$  est la somme de ces deux flux :

$$F_{tot}(\lambda, z_j) = F^\uparrow(\lambda, z_j) + F^\downarrow(\lambda, z_j) \quad (2.24)$$



Le calcul de ces deux flux se fait par itérations successives. Les flux notés  $F_i^\uparrow(\lambda, z_j)$  et  $F_i^\downarrow(\lambda, z_j)$  définissent alors les flux obtenus à la  $i$ -ème itération.

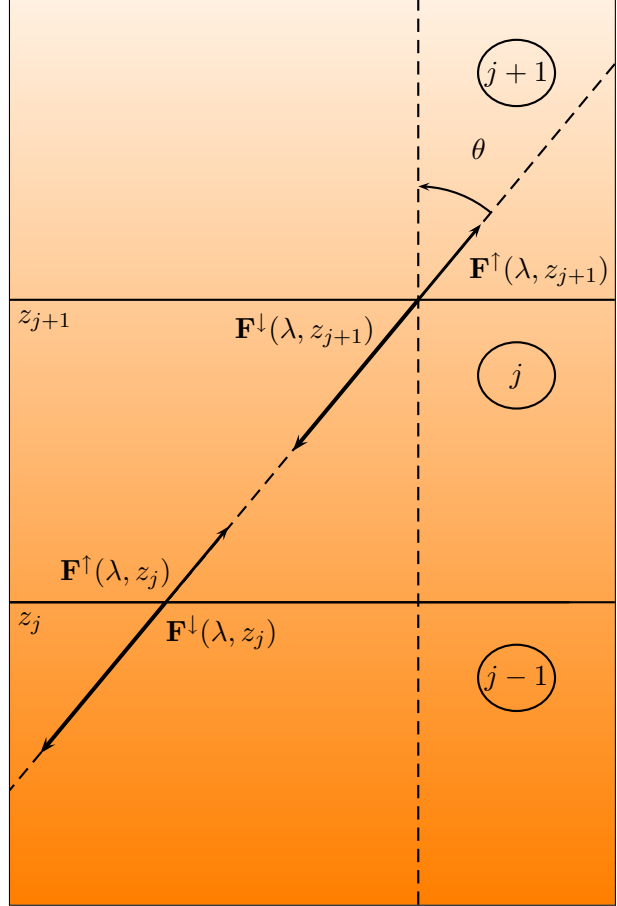


FIG. 2.5: Flux montant  $F^\uparrow$  et descendant  $F^\downarrow$  dans une atmosphère plan-parallèle.

### Calcul des flux à l'ordre 0

**Flux descendant  $F_0^\downarrow$  :**

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_{max}) = F(\lambda, \infty) \quad (2.25)$$

où  $F(\lambda, \infty)$  est le flux stellaire incident.

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_j) = F_0^\downarrow(\lambda, z_{j+1})e^{-\tau_{diff}(z_j)} \quad (2.26)$$

avec  $\tau_{diff}(z_j)$  la profondeur optique de diffusion Rayleigh dans la couche  $j$ .

**Flux montant  $F_0^\uparrow$  :**

En l'absence d'une surface réfléchissante :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z) = 0 \quad \forall \lambda, z \quad (2.27)$$

Si par contre, la surface planétaire est réfléchissante, alors :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_{min}) = a(\lambda)F_0^\downarrow(\lambda, z_{min}) \quad (2.28)$$

où  $a(\lambda)$  est l'albédo de la surface. Alors :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_j) = F_0^\uparrow(\lambda, z_{j-1})e^{-\tau_{diff}(z_{j-1})} \quad (2.29)$$

### Calcul des flux à l'ordre $i$

Dans la couche  $j$  comprise entre  $z_j$  et  $z_{j+1}$ ,  $(1 - e^{-\tau_{diff}(z_j)})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1}))$  photons de longueur d'onde  $\lambda$  issus des flux à l'ordre  $i - 1$  sont diffusés par unité de temps. La moitié de ces photons est diffusée vers le haut, l'autre moitié vers le bas.

**Flux descendant  $F_i^\downarrow$  :**

$$F_i^\downarrow(\lambda, z_j) = \left[ \underbrace{\frac{1}{2}(1 - e^{-\tau_{diff}(z_j)})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1}))}_{[1]} + \underbrace{F_i^\downarrow(\lambda, z_{j+1})}_{[2]} \right] \underbrace{e^{-\tau_{diff}(z_j)}}_{[3]} \quad (2.30)$$

Les photons issus des flux à l'ordre  $i - 1$  et diffusés vers le bas [1] viennent s'ajouter aux photons provenant directement du flux à l'ordre  $i$  au niveau supérieur [2]. La totalité des photons est à nouveau diffusée dans la couche  $j$  [3].

**Flux montant  $F_i^\uparrow$  :**

Pour le flux montant, on obtient à l'ordre  $i$  une formule similaire à 2.30 :

$$F_i^\uparrow(\lambda, z_j) = \left[ \frac{1}{2}(1 - e^{-\tau_{diff}(z_{j-1})})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_j)) + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) \right] e^{-\tau_{diff}(z_{j-1})} \quad (2.31)$$

Les équations 2.26 et 2.29 donnent les expressions des flux à l'ordre 0 dans le cas d'une atmosphère diffusante où n'intervient aucun processus d'absorption. Si maintenant l'atmosphère contient des composés absorbants, les équations 2.26 et 2.29 deviennent :

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_j) = F_0^\downarrow(\lambda, z_{j+1})e^{-\tau_{ext}(z_j)} \quad (2.32)$$

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_j) = F_0^\uparrow(\lambda, z_{j-1})e^{-\tau_{ext}(z_{j-1})} \quad (2.33)$$

De même, le calcul des flux à l'ordre  $i$  en fonction des flux à l'ordre  $i-1$  s'obtient simplement à partir de 2.30 et 2.31 :

$$\begin{aligned} F_i^\downarrow(\lambda, z_j) = & \left[ \frac{1}{2}(1 - e^{-\tau_{diff}(z_j)})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1})) \right. \\ & \left. + F_i^\downarrow(\lambda, z_{j+1}) \right] e^{-\tau_{ext}(z_j)} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} F_i^\uparrow(\lambda, z) = & \left[ \frac{1}{2}(1 - e^{-\tau_{diff}(z_{j-1})})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_j)) \right. \\ & \left. + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) \right] e^{-\tau_{ext}(z_{j-1})} \end{aligned} \quad (2.35)$$

### 2.3.3 Application de la méthode à une diffusion quelconque

Ce traitement itératif de la diffusion Rayleigh peut être étendu au cas d'une diffusion quelconque. La diffusion Rayleigh est en effet caractérisée, d'après ce qui précède, par la nature symétrique de sa fonction de phase  $P(\theta) = P(\pi - \theta)$ . Dans le cas général,  $P(\theta, \phi)$  peut être quelconque pourvu que son intégrale sur toutes les directions respecte la condition de normalisation. Pour appliquer l'algorithme précédent, il faut pouvoir calculer le facteur d'asymétrie  $f$  défini par :

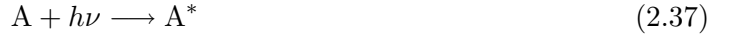
$$f = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} P(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.36)$$

$f$  et  $1 - f$  représentent respectivement les probabilités de diffusion dans le secteur  $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$  et dans le secteur  $\theta \in [\frac{\pi}{2}, \pi]$  et il est alors possible de considérer que pour  $N$  photons diffusés,  $fN$  sont diffusés vers l'avant et  $(1 - f)N$  vers l'arrière. Le facteur d'asymétrie  $f$  est une variable qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement ainsi que du type de diffusion considérée. Pour que l'approximation précédente soit satisfaisante, il faut que la diffusion se fasse cependant majoritairement à  $0^\circ$  ou de  $180^\circ$ . Le cas échéant, notamment pour prendre en compte la diffusion de Mie de particules sphériques ou d'aggrégats de nature fractale, d'autres méthodes deviennent nécessaires comme les méthodes de Monte-Carlo (Dobrijevic (1996); Brillet et al. (1996)).

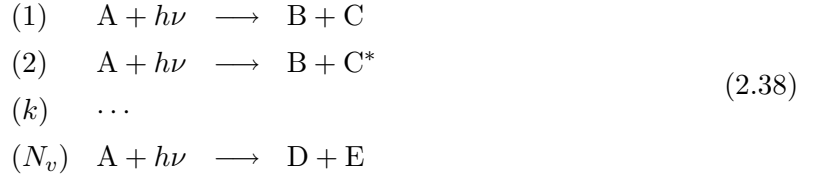
## 2.4 Modélisation photochimique

### 2.4.1 Photodissociations

L'un des processus moteurs de l'évolution des atmosphères planétaires est la photodissociation, responsable de la formation et/ou de la destruction d'un grand nombre de composés. Considérons un composé absorbant A susceptible d'être excité vers un état A\* suite à son interaction avec un photon ultraviolet de fréquence  $\nu$  :



Cet état excité A\* peut être un état excité rotationnel, vibrationnel et/ou électronique. La molécule A peut également être ionisée ou photodissociée, selon la fréquence  $\nu$  du photon incident. Considérons que ce composé A puisse uniquement être photodissocié suite à cette interaction, selon  $N_v$  voies possibles :



La nature et les proportions respectives des produits de photodissociation dépendent également de la longueur d'onde considérée. À chaque longueur d'onde, la probabilité que A se dissocie selon une voie  $k$  est ainsi donnée par le rapport de branchement  $q_{i,k}(\lambda)$  qui, comme toute probabilité, vérifie :

$$\sum_{k=1}^{N_v} q_{i,k}(\lambda) = 1 \quad (2.39)$$

Au fur et à mesure que les photons solaires pénètrent dans l'atmosphère, la probabilité d'absorption de ses différents constituants évolue. Soit  $F(\lambda, z)$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) le flux de photons UV de longueur d'onde  $\lambda$  à l'altitude  $z$ . À cette altitude, la fréquence d'absorption du composé  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$ , c'est-à-dire le nombre de photons de longueur d'onde  $\lambda$  absorbés par le composé  $i$  par unité de volume et de temps, est égale à  $F(\lambda, z) \times \sigma_{abs}^i(\lambda)$  ( $\text{s}^{-1}$ ). La fréquence de photodissociation du composé  $i$  dans une voie spécifique  $k$  à la longueur d'onde  $\lambda$ , c'est-à-dire le nombre de molécules  $i$  dissociées dans cette voie  $k$  par unité de volume et de temps suite à cette absorption à la longueur d'onde  $\lambda$ , est notée  $\mathcal{J}_i^k(z, \lambda)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) et est définie par la relation :

$$\mathcal{J}_i^k(z, \lambda) = \sigma_{abs}^i(\lambda) q_{i,k}(\lambda) F(\lambda, z) \quad (2.40)$$

En considérant l'ensemble du domaine spectral  $[\lambda_1, \lambda_2]$  au sein duquel le composé  $i$  est dissocié, son taux de photodissociation dans une voie  $k$ , c'est-à-dire le nombre total de molécules  $i$  dissociées dans une voie  $k$  par unité de volume et de temps, est noté  $J_i^k(z)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) et est définie par :

$$\begin{aligned} J_i^k(z) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathcal{J}_i^k(z, \lambda) d\lambda \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}^i(\lambda) q_{i,k}(\lambda) F(\lambda, z) d\lambda \end{aligned} \quad (2.41)$$

Le taux de photodissociation total  $J_i(z)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) du composé  $i$ , c'est-à-dire le nombre total de molécules  $i$  dissociées par unité de volume et de temps, est finalement donné par :

$$\begin{aligned} J_i(z) &= \sum_{k=1}^{N_v} J_i^k(z) \\ &= \sum_{k=1}^{N_v} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathcal{J}_i^k(z, \lambda) d\lambda \\ &= \sum_{k=1}^{N_v} \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}^i(\lambda) q_{i,k}(\lambda) F(\lambda, z) d\lambda \right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Le taux de photodissociation  $J_i(z)$  permet de calculer le temps caractéristique de dissociation, ou *durée de vie*  $t_{diss}^i(z)$ , de la molécule  $i$  à l'altitude  $z$  :

$$t_{diss}^i(z) = \frac{1}{J_i(z)} \quad (2.43)$$

## 2.4.2 Cinétique chimique

### Vitesse de réaction et loi de Van't Hoff

Considérons un système fermé, de volume constant, contenant un mélange gazeux dans lequel sont susceptibles de se dérouler des réactions chimiques, s'écrivant de la façon la plus générale :



Les  $\nu_i$  sont appelés les coefficients stœchiométriques,  $r$  est le nombre de réactants  $A_i$  participant à la réaction et  $p$  est le nombre de produits  $A'_j$  de cette réaction. Nous ne considérons que les réactions dites simples, décrivant un véritable mécanisme réactionnel microscopique, pour lesquelles les coefficients stœchiométriques  $\nu_i$  ne peuvent être qu'entiers et qui ne font intervenir

que deux ou trois réactants. Les réactions à trois corps décrivent en réalité le bilan de deux réactions à deux corps successives, comme nous le verrons par la suite (2.4.2). Le paramètre essentiel de la cinétique chimique est la vitesse de réaction et permet de déterminer à quelle vitesse un réactant, ou un produit, d'une réaction chimique donnée est perdu, ou apparaît. La conservation de la matière impose la relation suivant entre les concentrations des constituants participant à la réaction :

$$-\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{d[A'_j]}{dt} = v \quad \forall i, j \quad (2.45)$$

avec  $[A_i]$  et  $[A'_j]$  les concentrations respectives des composés  $A_i$  et  $A'_j$ .  $v$  correspond au nombre de réactions ayant lieu par unité de volume et de temps ; c'est la *vitesse de réaction*. La vitesse de disparition d'un réactant  $A_i$ , c'est-à-dire le nombre de molécules  $A_i$  consommées par cette réaction par unité de volume et de temps, est définie par :

$$v_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v \quad (2.46)$$

De même, la vitesse d'apparition d'un produit  $A'_j$ , c'est-à-dire le nombre de molécules  $A'_j$  créées par cette réaction par unité de volume et de temps, est définie par :

$$v_{A'_j} = \frac{d[A'_j]}{dt} = \nu'_j v \quad (2.47)$$

Une réaction est dite *élémentaire* si les espèces réagissent simultanément en un même point. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité de rencontre (donc de présence) des réactants, et donc de leur concentration. Par ailleurs, plus la température est élevée, plus les rencontres sont probables (agitation thermique) et plus l'énergie cinétique des particules permet de franchir la barrière d'activation. La température a donc également un rôle important. Supposons une réaction élémentaire :



Van't Hoff a ainsi postulé que la vitesse de réaction  $v$  devait être proportionnelle au produit des concentrations des réactants ; dans ce cas,  $v \propto [A_1][A_2]$  et la vitesse de cette réaction élémentaire suit alors la loi de Van't Hoff suivante :

$$v = k(T)[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \quad (2.49)$$

avec  $k(T)$  la *constante de vitesse* de la réaction.

Dans une réaction générale, composée de plusieurs réactions élémentaires, la loi de Van't Hoff généralise ainsi :

$$v = k(T) \prod_i [A_i]^{\mu_i} \quad (2.50)$$

Dans ce cas, les coefficients  $\mu_i$  ne sont pas forcément les coefficients stœchiométriques. Ils ne sont pas forcément entiers ou même positifs. Ces coefficients  $\mu_i$  sont les *ordres partiels* de la réaction relativement aux réactifs  $A_i$ .

### Loi d'Arrhénius

L'étude expérimentale de la variation de  $k$  en fonction de  $T$  montre qu'on obtient une excellente approximation de  $k$  avec la relation empirique suivante, donnée par Arrhénius :

$$\ln k = C_1 - \frac{C_2}{T} \quad (2.51)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes caractéristiques de la réaction étudiée. La constante  $C_2$  a pour expression :

$$C_2 = \frac{E_a}{R} \quad (2.52)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction et  $R$  la constante des gaz parfaits. L'énergie d'activation  $E_a$  peut être interprétée comme une barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour aboutir aux produits de réaction. Cette notion peut être justifiée par plusieurs modèles théoriques (théorie des collisions, modèle de l'état de transition). Pour la grande majorité des réactions à deux corps, la variation de la constante de vitesse  $k$  en fonction de la température s'écrit donc :

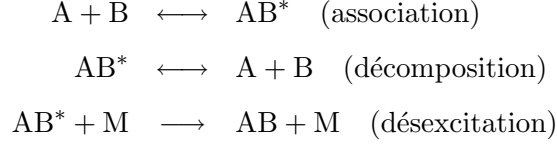
$$k(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.53)$$

Par opposition aux photodissociations dont l'activation est assurée par l'absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , l'efficacité de ces réactions purement chimiques dépend de la température du milieu. Elles pourront donc par la suite être évoquées sous le terme de *réactions thermiques*.

### Les réactions à trois corps

Les réactions à trois corps, jouant un grand rôle dans la chimie des atmosphères planétaires, sont en fait le résultat d'une association de deux molécules suivie d'une désexcitation par

collision :



La molécule excitée  $AB^*$  est instable ; si elle ne rencontre pas une molécule quelconque  $M$  susceptible d'emporter l'énergie d'excitation sous forme d'énergie cinétique,  $AB^*$  se redécompose spontanément en  $A$  et  $B$ .

À haute pression, la probabilité pour que  $AB^*$  puisse se désexciter par collision est maximale ; la vitesse de réaction ne dépend donc pas de la concentration en tiers corps  $[M]$  et est seulement limitée alors par les concentrations  $[A]$  et  $[B]$  des radicaux. Tout se passe comme dans une réaction bimoléculaire et l'expression de  $v$  devient dans ce cas :

$$v_{\infty} = k_{\infty}[A][B] \quad (2.54)$$

où  $k_{\infty}$  est la constante de vitesse déterminée dans la gamme de haute pression décrite par ce régime, effectivement bimoléculaire et s'exprimant donc en  $\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

À basse pression, le temps de vie de  $AB^*$  est suffisamment court pour que la vitesse de réaction soit limitée par la concentration en tiers corps  $[M]$  et on peut alors considérer qu'il s'agit d'un processus élémentaire trimoléculaire vérifiant la loi de Van't Hoff :

$$v_0 = k_0[M][A][B] \quad (2.55)$$

où  $k_0$  est la constante de vitesse déterminée dans la gamme de basse pression décrite par ce régime, s'exprimant cette fois en  $\text{cm}^6\text{molécule}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

La zone de pression intermédiaire est appelée zone de « fall-off », et la variation de la constante de vitesse y est complexe. L'expression la plus simple pour définir cette dépendance considère le mécanisme de la réaction exposé ci-dessus, dit mécanisme de Lindemann-Hinshelwood (Lindemann et al. (1922); Hinshelwood (1926)). L'hypothèse de la stationarité de l'intermédiaire excité  $AB^*$  permet alors de calculer de façon simple une constante de vitesse bimoléculaire effective  $k$  pour la réaction trimoléculaire :

$$k = \frac{k_{\infty}k_0[M]}{k_{\infty} + k_0[M]} \quad (2.56)$$



vérifiant bien  $k_0 = \lim_{[M] \rightarrow 0} k([M], T)$  et  $k_\infty = \lim_{[M] \rightarrow +\infty} k([M], T)$

La vitesse de réaction  $v$  est alors donnée par une relation similaire à la loi de Vant' Hoff où la constante de vitesse effective  $k$  dépend de la concentration totale mais s'exprime toujours en  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

$$v = k[A][B] \quad \text{où} \quad k = f([M], T) \quad (2.57)$$

Il existe d'autres modèles théoriques décrivant mieux la zone de « fall-off », notamment celui de Troe (Troe (1979, 1983); Gilbert et al. (1983)). Cette théorie statistique des constantes unimoléculaires tient compte des énergies des radicaux A et B ainsi que de la variation de la vitesse de dissociation de l'intermédiaire excité  $AB^*$  formé qui en résulte. Selon cette approche, la constante de vitesse bimoléculaire effective  $k$  pour la réaction trimoléculaire devient :

$$k = \frac{k_\infty k_0 [M]}{k_\infty + k_0 [M]} F \quad (2.58)$$

où  $F$  est le facteur d'augmentation donné par :

$$\log_{10} F = \log_{10} F_c \left[ 1 + \left( \frac{\log_{10} \frac{k_0 [M]}{k_\infty} + c}{N - d \left( \log_{10} \frac{k_0 [M]}{k_\infty} + c \right)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.59)$$

avec  $c = -0.4 - 0.67 \log_{10} F_c$ ,  $N = 0.75 - 1.27 \log_{10} F_c$ ,  $d = 0.14$  et  $F_c$  le facteur d'augmentation central :

$$F_c = (1 - a) \exp \left( \frac{-T}{T^{***}} \right) + a \exp \left( \frac{-T}{T^*} \right) + \exp \left( \frac{-T^{**}}{T} \right) \quad (2.60)$$

où  $a$ ,  $T^*$ ,  $T^{**}$  et  $T^{***}$  sont des paramètres propres à chaque réaction trimoléculaire.

Pour des températures moyennes, le facteur d'augmentation  $F$  est approximativement donné par (Troe (1979)) :

$$\log_{10} F \approx \frac{\log_{10} F_c}{1 + \left[ \frac{\log_{10}(k_0/k_\infty)}{N} \right]} \quad (2.61)$$

et les paramètres  $F_c$  et  $N$  peuvent alors être tirés de revue de travaux théoriques tel que ceux de Cobos et Troe (2003).

Une expression encore plus simple a été adoptée dans les revues photochimiques NASA/JPL (Sander et al. (2006)) en choisissant de façon semi-empirique  $F_c = 0.6$  et  $N = 1$ ; cette approximation leur permettant alors de reproduire au mieux les données expérimentales sur l'ensemble du domaine d'intérêt atmosphérique terrestre.

La totalité des mécanismes photochimiques décrivant le comportement des divers composés d'une atmosphère planétaire peut ainsi être formalisée sous la forme d'un système d'équations de

Paramètres photochimiques	$\lambda$	$T$	$P$
Photolyses			
Sections efficaces d'absorption	✓	✓	
Rendements quantiques	✓		(✓)
Réactions thermiques			
Constantes de vitesse bimoléculaire		✓	
Constantes de vitesse trimoléculaire		✓	✓
Rapports de branchement		✓	✓

TAB. 2.1: *Dépendances des paramètres photochimiques avec la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$ , la température  $T$  et la pression  $P$*

continuité, elles-mêmes construites à partir des différentes expressions et paramètres qui viennent d'être introduits. Tout le problème consiste alors à attribuer à chacun de ces mécanismes les paramètres appropriés pour une description optimale de l'atmosphère planétaire considérée. À chaque composé susceptible de subir une photodissociation doit ainsi être attribué une section efficace et des rendements quantiques de sa photolyse, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident, dans des conditions de température et de pression adaptées à leur milieu réactionnel. À chaque réaction thermique biomoléculaire doit également être attribuée une constante de vitesse et des rapports de branchement dans le cas où il existerait plusieurs voies réactionnelles. À chaque réaction thermique trimoléculaire doit enfin être attribuée des constantes de vitesse dans les limites basse et haute pressions, ainsi que des rapports de branchement. Tous ces paramètres sont de surcroît susceptibles de varier plus ou moins fortement avec la température et/ou la pression. Ces différentes dépendances sont résumées dans le tableau 2.1. Il importe donc d'incorporer dans la mesure du possible ces paramètres dans les conditions de température et de pression les plus adaptées à l'étude de l'atmosphère planétaire considérée. Bien souvent cependant, les paramètres photochimiques à incorporer n'ont pas été déterminés expérimentalement et/ou théoriquement dans une gamme de conditions appropriée et des approximations ou des estimations sont souvent nécessaires.

### 2.4.3 Phénomènes de transport

La diffusion moléculaire et la diffusion turbulente sont les deux seuls processus de transport considérés au cours de notre travail. Les autres phénomènes dynamiques, tels que les transports méridionaux ou zonaux, ne sont pris en compte que dans des modèles bi- voir tridimensionnels. L'étape suivante de la modélisation atmosphérique est de regrouper à la fois un modèle photochimique et un modèle dynamique; ce qui est très lourd à réaliser et nécessite des moyens de

calcul très importants. Les deux processus considérés ici sont cependant suffisants et nécessaires à la modélisation du transport vertical dans notre atmosphère.

Dans les basses couches de l'atmosphère, le mélange est suffisamment rapide pour y produire une composition relative uniforme des composants atmosphériques majeurs. Dans une telle région de l'atmosphère, désignée par le terme *homosphère*, le processus de mélange turbulent qui procure un transport net de gaz est appelé *diffusion turbulente*. Au-dessus, dans l'hétérosphère, les espèces gazeuses commencent à se séparer diffusivement selon leur propre masse. Ce transport net de gaz, résultant uniquement des mouvements moléculaires, est appelé *diffusion moléculaire*.

### La diffusion moléculaire

Le terme de diffusion est généralement adopté pour tout transport spontané et irréversible de matière dans un milieu monophasique en l'absence de contraintes mécaniques ou convectives. Ce phénomène de transport résulte de l'existence potentielle de différents gradients au sein de ce milieu, en particulier d'un gradient de concentration. Dans les atmosphères planétaires, les composés minoritaires subissent notamment des phénomènes de *diffusion moléculaire* lorsque leur distribution s'écarte de leur équilibre hydrostatique caractéristique. En l'absence de transformations chimiques, chaque composé minoritaire  $i$  présent dans cette atmosphère a en effet tendance à être distribué verticalement suivant son propre équilibre hydrostatique défini par :

$$\frac{1}{\tilde{n}_i(z)} \frac{d\tilde{n}_i(z)}{dz} = -\frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \quad (2.62)$$

où  $\tilde{n}_i(z)$  est la concentration du composé  $i$  dans l'hypothèse de l'équilibre hydrostatique, et  $H_i$  sa hauteur d'échelle, avec :

$$H_i(z) = \frac{k_B T(z)}{m_i(z)g(z)} \quad (2.63)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T(z)$  la température à l'altitude  $z$ ,  $m_i(z)$  la masse moléculaire du composé  $i$ . Les productions ou les pertes chimiques du composé  $i$  sont cependant susceptibles de modifier sa concentration  $n_i(z)$  vers une valeur différente de sa concentration à l'équilibre hydrostatique  $\tilde{n}_i(z)$ . Les phénomènes de diffusion moléculaire interviennent alors afin de retrouver cet équilibre, au travers d'un flux résultant  $\Phi_i(z)$  de ce composé  $i$  à cette altitude  $z$  donné par :

$$\Phi_i(z) = -D_i \tilde{n}_i(z) \frac{d(n_i(z)/\tilde{n}_i(z))}{dz} = -D_i \left( \frac{dn_i(z)}{dz} - \frac{n_i(z)}{\tilde{n}_i(z)} \frac{d\tilde{n}_i(z)}{dz} \right) \quad (2.64)$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) du composé  $i$ . À partir de la relation 2.93, on peut alors écrire :

$$\Phi_i(z) = -n_i(z)D_i \left( \frac{1}{n_i(z)} \frac{dn_i(z)}{dz} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \right) \quad (2.65)$$

Dans le cas des atmosphères planétaires, cette théorie de la diffusion doit souvent être étendue à des mélanges de gaz, afin de caractériser la diffusion des composés minoritaires au sein des composés atmosphériques les plus abondants. La théorie décrivant la diffusion moléculaire dans des mélanges binaires de gaz a été bien développée (Reid et al. (1988)). Pour un mélange binaire de molécules de type  $i$  et  $j$ , le flux de diffusion moléculaire de l'espèce  $i$  dans le mélange est :

$$\Phi_i(z) = -D_{i,j}n \frac{dy_i}{dz} \quad (2.66)$$

où  $n$  est la concentration totale du milieu,  $y_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $D_{i,j}$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion moléculaire de  $i$  dans le mélange. Ce coefficient peut être obtenu en résolvant l'équation de Boltzmann. Les résultats théoriques montrent que :

$$D_{i,j} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{4\pi k_B T}{M_{ij}}} \frac{f_D}{n\pi\sigma_{ij}^2\Omega_D} \quad (2.67)$$

avec  $M_{ij}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) la masse réduite du système :

$$M_{ij} = 2 \left[ \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{-1} \quad (2.68)$$

où  $M_i$  et  $M_j$  sont les masses moléculaires respectives de  $i$  et  $j$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T(z)$  la température (en K),  $\Omega_D$  l'intégrale de collision,  $\sigma_{ij}$  la longueur caractéristique de Lennard-Jones (diamètre de collision) et  $f_D$  le terme de correction. L'intégrale de collision  $\Omega_D$ , et la longueur caractéristique de Lennard-Jones  $\sigma_{ij}$ , dépendent de l'expression de la force intermoléculaire utilisée. Plusieurs paramétrisations sont donc possibles.

Fuller et al. (1966) modifièrent ainsi l'équation 2.67 pour donner :

$$D_{i,j}(z) = \frac{0.00143 T(z)^{1.75}}{P(z) \sqrt{M_{ij}} \left[ (\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3} \right]^2} \quad (2.69)$$

où  $P(z)$  est la pression (en bar).  $(\Sigma_v)_i$  et  $(\Sigma_v)_j$  sont calculés respectivement en sommant les différents volumes de diffusion atomique des espèces  $i$  et  $j$ , déterminés par régression de données expérimentales (Reid et al. (1988)).

### La diffusion turbulente

Au contraire de la diffusion moléculaire, la *diffusion turbulente* est beaucoup moins bien décrite théoriquement. Elle représente l'ensemble des processus qui, à toutes les échelles, tendent à mélanger l'atmosphère. Dans la pratique, la diffusion turbulente tend à homogénéiser la composition de l'atmosphère, c'est-à-dire à « effacer » les variations verticales de la fraction molaire des différents composés. La formation du flux de matière dû à la diffusion turbulente est ainsi similaire à celle de la diffusion moléculaire, obéissant à une équation analogue dans laquelle il suffit notamment de substituer la concentration totale atmosphérique  $n(z)$  à la concentration à l'équilibre hydrostatique  $\tilde{n}_i(z)$  de l'espèce  $i$ . Reste alors à se doter d'un paramètre de mesure phénoménologique du taux moyen de mélange vertical dans l'atmosphère, analogue au coefficient de diffusion moléculaire  $D_i$  de l'espèce  $i$  :

$$\Phi_i = -K(z)n(z)\frac{\partial(n_i(z)/n(z))}{\partial z} \quad (2.70)$$

où  $K(z)$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion turbulente, évalué sans toutefois connaître en détail les mécanismes turbulents atmosphériques. La diffusion turbulente est ainsi initiée non plus par un écart à la distribution à l'équilibre hydrostatique mais par l'existence d'un écart à sa distribution moyenne.

La détermination du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  est particulièrement cruciale et délicate car c'est essentiellement ce paramètre qui gouverne la distribution verticale des composés dans la basse atmosphère. La diffusion turbulente n'est en effet négligeable devant la diffusion moléculaire qu'à très haute altitude. La région pour laquelle les deux processus sont du même ordre de grandeur est appelée *homopause*. Lindzen (1971) a montré que la turbulence pouvait être générée par la propagation d'ondes de gravité dont l'amplitude varie comme  $P(z)^{-\frac{1}{2}}$  avec  $P(z)$  la pression atmosphérique. Le coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  peut alors s'écrire :

$$K(z) = K_0 \left( \frac{P_0}{P(z)} \right)^\gamma \quad (2.71)$$

$K_0$  et  $P_0$  sont respectivement le coefficient de diffusion turbulente et la pression atmosphérique à une altitude de référence, et  $\gamma$  un paramètre ajustable. Des considérations théoriques permettent de fixer la valeur de ce paramètre  $\gamma$  à 0,5 (Lindzen (1971); Hunten (1975)), dans le cas où la diffusion turbulente est principalement le résultat de la dissipation d'ondes de gravité.

#### 2.4.4 La condensation

Les conditions de température et de pression des atmosphères planétaires peuvent être telles que certains composés sont susceptibles d'y condenser, formant des nuages ou des brouillards. Cette condensation est un processus qui provoque la perte de certains composés gazeux dans la stratosphère et il est donc important de la prendre en compte dans les modèles, en parallèle avec les autres processus de perte et de production chimiques ainsi que les phénomènes de transport.

À une température donnée  $T$ , inférieure à la température critique  $T_c$ , la pression de vapeur saturante  $P_i^s$  d'un composé  $i$  est la pression d'équilibre entre la phase liquide (ou solide) de ce composé et la phase vapeur. Les températures des atmosphères planétaires sont souvent telles que les pressions de vapeur saturante de plusieurs composés  $y$  sont très faibles, ce qui rend très difficiles leur détermination en laboratoire. Pour cette raison, la précision de l'extrapolation de cette propriété thermodynamique à toutes températures, dont il existe plusieurs modèles théoriques, est très importante. Le modèle le plus simple correspond à l'équation de Clausius-Clapeyron, qui est dérivée de l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuses et liquides. La pression de vapeur saturante  $P_i^s$   $y$  est reliée à la température  $T$ , par rapport à une pression  $P^*$  et une température  $T^*$  connues :

$$\ln \frac{P_i^s}{P^*} = \frac{-\Delta H_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (2.72)$$

où  $\Delta H_i$  est l'enthalpie de liquéfaction du composé  $i$ , pour une condensation en phase liquide. Les mesures de  $P$  en fonction de  $T$  permettent de calculer  $\Delta H$ .

En supposant  $\Delta H_i$  constant en fonction de la température, l'équation de Clapeyron peut ainsi être obtenue et utilisée à toutes les températures. :

$$\ln P_{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (2.73)$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres indépendants de la température  $T$ . Cependant,  $\Delta H_i$  peut varier légèrement en fonction de la température  $T$ ; ces paramètres  $A$  et  $B$  sont alors valables uniquement pour des domaines de pression et température limités et l'extrapolation d'une telle expression pour des conditions très différentes reste incertaine. Il existe néanmoins des relations plus sophistiquées, intégrant des termes correctifs tenant compte de ces variations (Reid et al. (1988)), et qui permettent alors de déterminer plus précisément la pression de vapeur saturante des différents composés concernés.

Une fois leur pression de vapeur saturante  $P_i^s$  déterminée pour les conditions de température

et de pression de l'atmosphère considérée, elle peut être comparée à leur pression partielle atmosphérique correspondantes. En l'absence de sursaturation, un composé dont la pression partielle est supérieure à la pression de vapeur saturante doit condenser. À l'équilibre, son abondance à saturation  $y_i^{eq}(z)$ , c'est-à-dire son abondance maximale permise par condensation, est définie ainsi par :

$$y_i^{eq}(z) = \frac{P_i^s(z)}{P_i(z)} \quad (2.74)$$

L'existence d'une éventuelle sursaturation modifie cette relation en y insérant un facteur  $f_s$  permettant d'en tenir compte :

$$y_i^{eq}(z) = f_s \frac{P_i^s(z)}{P_i(z)} \quad (2.75)$$

Le modèle le plus simple consiste à découpler la condensation des processus de photochimie et de transport. Cette méthode consiste à supposer que la pression partielle  $P_i(T)$  d'un composé  $i$  à un niveau de température  $T(z)$  ne peut pas dépasser sa pression de vapeur saturante  $P_i^s(T)$  et à imposer donc  $y_i(z) < y_i^s(z)$ . L'intégration numérique est effectuée dans un premier temps sans condensation et donne, pour un pas de temps  $\Delta t$ , l'ensemble des variations potentielles  $\Delta y_i$  des abondances de tous les composés  $i$ , et ce pour chaque niveau d'altitude  $z$  à partir de leur abondance  $y_i(t)$ . Les abondances  $y_i(t + \Delta t)$  sont ensuite obtenues en éliminant l'excédent par rapport à la saturation :

$$y_i(t + \Delta t) = y_i(t) + \Delta y_i \quad \text{si} \quad y_i(t) + \Delta y_i \leq y_i^s \quad (2.76)$$

$$y_i(t + \Delta t) = y_i^s + \Delta y_i \quad \text{si} \quad y_i(t) + \Delta y_i > y_i^s \quad (2.77)$$

Dans le cas où  $y_i(t) + \Delta y_i > y_i^s$ , le nombre de molécules ayant condensé durant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est donné par :

$$N_c(z) = (y_i(z, t) + \Delta y_i - y_i^s(z))n(z) \quad (2.78)$$

L'intérêt de cette méthode, largement utilisée, réside essentiellement dans sa simplicité mais elle est cependant incompatible avec la méthode de Crank-Nicholson, choisie pour la résolution de l'équation de continuité (voir 2.4.5 42).

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = f_i(t) = P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i) \quad (2.79)$$

En effet, dans la méthode de Crank-Nicholson, les variations calculées sans les processus de condensation sont utilisées pour estimer les fonctions  $f_i(t + \Delta t)$  au premier ordre d'un développement de Taylor (voir 2.4.5 46). Or les  $\Delta y_i$  ne sont que des variations potentielles tant que la

correction due à la condensation n'est pas effectuée ; les variations réelles seront inférieures ou égales aux  $\Delta y_i$ . L'estimation de  $f_i(t + \Delta t)$  comporte donc une erreur. De manière générale, le traitement découplé de la condensation ne permet pas l'utilisation des méthodes de résolution numérique *implicites* ou *semi-implicites* décrites plus loin (voir 2.4.5 46). Or, la méthode *explicite* n'est stable que pour des pas d'intégration  $\Delta t$  trop petits pour calculer une évolution sur des temps longs.

La méthode de Crank-Nicholson nous impose donc d'introduire directement un terme de perte par condensation  $C_i$  dans l'équation de continuité :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i) - C_i \quad (2.80)$$

La condensation est alors traitée comme un processus couplé à la photochimie et au transport. Une formulation de ce terme de condensation a été proposée par Yung et al. (1984), pour être reprise par Summers et Strobel (1989) qui ont introduit la notion de temps caractéristique de condensation  $t_c$  en posant :

$$C_i = \frac{n_i - n_i^s}{t_c} \quad \text{si } n_i > n_i^s \quad (2.81)$$

$$C_i = 0 \quad \text{si } n_i \leq n_i^s \quad (2.82)$$

Ainsi modélisée, la condensation agit de façon à ce que  $n_i$  reste proche de  $n_i^s$ . La sursaturation ( $n_i > n_i^s$ ) est permise et se traduit par un taux de condensation d'autant plus élevé que la sursaturation du milieu est importante. Cette expression simplifiée de  $C_i$  ne constitue évidemment pas une modélisation rigoureuse du phénomène complexe qu'est la condensation. Pour décrire de façon réaliste un tel processus, il faudrait faire intervenir la concentration des sites de nucléation, leur croissance, leur distribution en nombre et en taille, ainsi que leur sédimentation vers des altitudes inférieures et leur éventuelle évaporation. Cette précédente formulation ne permet qu'une description phénoménologique de la condensation, et la variable  $t_c$  est généralement fixée de façon à ce que la sursaturation obtenue soit réaliste. Summers et Strobel (1989) ont ainsi proposé l'approximation suivante :

$$t_c = \left( \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_i}} \left( 1 - \frac{P^s}{P} A \right) \right)^{-1} \quad (2.83)$$

$\alpha$  est la probabilité d'adhérence d'une molécule  $i$  sur une surface condensée,  $m_i$  la masse de cette molécule et  $A$  la surface disponible par unité de volume pour la condensation. En connaissant



le rayon moyen  $r$  et la concentration  $n$  des noyaux de nucléation, on peut calculer :

$$A = 4\pi r^2 n$$

### 2.4.5 Résolution numérique

#### Mise en équation du problème

L'équation de continuité du composé  $i$  à l'altitude  $z$  s'écrit :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i) - C_i \quad (2.84)$$

Si on s'intéresse à la fraction molaire  $y_i$  du composé  $i$ ,  $ny_i = n_i$ , où  $n$  est la concentration totale, on obtient alors :

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{1}{n} (P_i - \text{div}(\Phi_i) - C_i) - y_i L_i \quad (2.85)$$

Le flux obéit à l'équation de diffusion :

$$\Phi_i = -n_i D_i \left[ \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{(1 + \alpha_i)}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] - n_i K \left[ \frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right] \quad (2.86)$$

où  $\alpha_i$  est le facteur de diffusion thermique et  $H_i$  la hauteur d'échelle du composé  $i$ , c'est à dire :

$$H_i = \frac{RT}{M_i g} \quad (2.87)$$

Or :

$$\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} \quad (2.88)$$

On obtient donc :

$$\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{(1 + \alpha_i)}{T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} - \frac{1}{H_a} + \frac{\alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.89)$$

Et finalement :

$$\Phi_i = -n_i D_i \left[ \frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} - \frac{1}{H_a} + \frac{\alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] - n_i K \left[ \frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right] \quad (2.90)$$

En coordonnées sphériques, l'expression de la divergence du flux est :

$$\text{div}(\Phi_i^j) = \frac{1}{r_j^2} \frac{\partial(r_j^2 \Phi_i^j)}{\partial r} \Bigg|_{r_j} \quad (2.91)$$

En posant le rayon  $r_j = (R_0 + z_j)$  où  $R_0$  est le rayon du corps planétaire considéré (distance de son centre au niveau  $z = 0$ ) et  $z$  l'altitude, on obtient :

$$\text{div}(\Phi_i^j) = \frac{1}{(R_0 + z_j)^2} \frac{\partial((R_0 + z_j)^2 \Phi_i^j)}{\partial z} \Big|_{z_j} = \frac{2}{R_0 + z_j} \Phi_i^j + \frac{\partial \Phi_i^j}{\partial z} \Big|_{z_j} \quad (2.92)$$

### Discrétisation en altitude

Nous allons transformer les variables précédentes, continues en fonction de l'altitude, en variables discrètes. Dans la suite, l'indice  $i$  se réfère au composé et l'indice  $j$  au niveau d'altitude. La discrétisation des termes de production et de perte chimique ne pose pas de difficultés. Afin de coupler deux niveaux consécutifs  $j$  et  $j + 1$ , on écrit le flux du composé  $i$  à l'altitude  $j + \frac{1}{2}$  (au milieu des deux couches) :

$$\begin{aligned} \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} = & -n_i^{j+\frac{1}{2}} D_i^{j+\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{y_i^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} + \frac{1}{H_i^{j+\frac{1}{2}}} - \frac{1}{H_a^{j+\frac{1}{2}}} + \frac{\alpha_i}{T^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} \right] \\ & -n_i^{j+\frac{1}{2}} K^{j+\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{y_i^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} \right] \end{aligned} \quad (2.93)$$

Au premier ordre, le calcul de dérivée donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} & \approx \frac{1}{\Delta z} (y_i^{j+1} - y_i^j) \\ & \approx \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \end{aligned} \quad (2.94)$$

Une quantité évaluée à l'altitude  $z_{j+\frac{1}{2}}$  est la moyenne des valeurs évaluées aux altitudes  $z_j$  et  $z_{j+1}$  et on la note entre crochets ( $\langle \rangle$ ). Par exemple :

$$\begin{aligned} D_i^{j+\frac{1}{2}} & \approx \frac{1}{2} (D_i^{j+1} + D_i^j) \\ & = \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \end{aligned} \quad (2.95)$$

On effectue la même approximation pour toutes les variables évaluées à  $z_{j+\frac{1}{2}}$  et  $z_{j-\frac{1}{2}}$  et on note :

$$\Psi_i^{j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{H_i^{j+\frac{1}{2}}} - \frac{1}{H_a^{j+\frac{1}{2}}} + \frac{\alpha_i}{T^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} \quad (2.96)$$

On fait l'approximation suivante :

$$\langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle = \frac{2}{H_i^{j+1} + H_i^j} - \frac{2}{H_a^{j+1} + H_a^j} + \frac{2\alpha_i}{\Delta z} \frac{T^{j+1} - T_j}{T^{j+1} + T_j} \quad (2.97)$$

où  $\alpha_i$  est nul pour tous les composés sauf l'hydrogène  $H_2$  ( $\alpha_i = -0.25$ ). Cependant, dans ce dernier cas, le dernier terme de l'équation est négligeable à toutes les altitudes devant les autres, et par conséquent :

$$\langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \approx \frac{2}{H_i^{j+1} + H_i^j} - \frac{2}{H_a^{j+1} + H_a^j} \quad (2.98)$$

L'équation 2.93 devient alors :

$$\Phi_i^{j+\frac{1}{2}} = -\langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left\{ \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \quad (2.99)$$

Le terme  $\Phi_i^{j-\frac{1}{2}}$  s'obtient de la même manière que  $\Phi_i^{j+\frac{1}{2}}$  à partir de l'équation 2.93 en changeant  $j+1$  et  $j$  respectivement par  $j$  et  $j-1$ .

Trois niveaux d'altitude sont couplés dans les expressions du flux et de sa dérivée :

$$\Phi_i^j = \frac{1}{2} \left[ \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} + \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.100)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_i^j}{\partial z} \right|_{z_j} = \frac{1}{\Delta z} \left[ \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} - \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.101)$$

À partir des équations 2.100 et 2.101, on obtient :

$$\text{div}(\Phi_i^j) = \left( \frac{1}{R_0 + z_j} + \frac{1}{\Delta z} \right) \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} + \left( \frac{1}{R_0 + z_j} - \frac{1}{\Delta z} \right) \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} \text{div}(\Phi_i^j) &= - \left( \frac{1}{R_0 + z_j} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ &\times \left\{ \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \\ &- \left( \frac{1}{R_0 + z_j} - \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ &\times \left\{ \langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \end{aligned} \quad (2.103)$$

L'atmosphère étudiée est comprise entre deux altitudes limites  $z_{min}$  (niveau  $j = j_{min}$ ) et  $z_{max}$  (niveau  $j = j_{max}$ ). Le calcul de la divergence du flux à ces altitudes prend en compte les conditions aux limites. En effet, les quantités à  $z_{j_{min}-1}$  et  $z_{j_{max}+1}$  ne sont pas connues ou n'ont pas de réalité physique dans le cas de la surface. Trois cas sont envisageables : on impose soit le flux, soit la fraction molaire, soit la vitesse de diffusion.

### Conditions limites à l'altitude $z_{min}$

**Fraction molaire imposée.** Pour certains composés, on fixe la fraction molaire  $f_x$  à  $z_{j_{min}-1}$ . Les quantités  $D_i^{j_{min}-1}$ ,  $\Psi_i^{j_{min}-1}$  et  $K^{j_{min}-1}$  sont prises égales à leurs valeurs à l'altitude  $z_{min}$ . L'équation 2.103 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} div(\Phi_i^{j_{min}}) = & - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left\{ \langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \\ & - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} - \frac{1}{\Delta z} \right) n^{j_{min}} \\ & \times \left\{ D_i^{j_{min}} \left[ \frac{y_i^{j_{min}} - f_x}{\Delta z} + \frac{y_i^{j_{min}} + f_x}{2} \Psi_i^{j_{min}} \right] + K^{j_{min}} \frac{y_i^{j_{min}} - f_x}{\Delta z} \right\} \end{aligned} \quad (2.104)$$

**Flux imposé.** Il est également possible de fixer le flux. On lui impose généralement une valeur nulle à moins d'introduire un flux d'évaporation ou d'origine volcanique.

$$v_i = - \frac{K}{H_i} \quad (2.105)$$

soit :

$$\Phi_i^{j_{min}-\frac{1}{2}} = v_i^{j_{min}} y_i^{j_{min}} n^{j_{min}} = - \frac{K^{j_{min}}}{H_i^{j_{min}}} n_i^{j_{min}} \quad (2.106)$$

L'équation 2.103 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} div(\Phi_i^{j_{min}}) = & - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left\{ \langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \\ & + \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} - \frac{1}{\Delta z} \right) v_i y_i^{j_{min}} n^{j_{min}} \end{aligned} \quad (2.107)$$

### Conditions limites à l'altitude $z_{max}$

Pour  $z_{max}$ , le flux est nul pour tous les composés sauf en cas d'échappement ou d'un apport externe. Dans ce cas, l'équation 2.103 s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{div}(\Phi_i^{j_{max}}) = & - \left( \frac{1}{R_0 + z_{max}} - \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left\{ \langle D_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\Delta y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}}}{\Delta z} + \langle y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \right] + \langle K^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right\} \\ & + \left( \frac{1}{R_0 + z_{max}} + \frac{1}{\Delta z} \right) \Phi_i^{j_{max}+\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.108)$$

### Résolution de l'équation de continuité

On est donc amené à résoudre l'équation de continuité à chaque niveau d'altitude  $j$  et pour chaque composé  $i$  :

$$\frac{\partial y_i^j}{\partial t} = \frac{1}{n^j} \left( P_i^j - y_i^j n^j L_i^j - \text{div}(\Phi_i^j) - C_i^j \right) \quad (2.109)$$

Ce qui peut s'écrire :

$$n^j \frac{\partial y_i^j(t)}{\partial t} = f_i^j(t) \quad (2.110)$$

En posant

$$f_i^j = P_i^j - y_i^j n^j L_i^j - \text{div}(\Phi_i^j) - C_i^j \quad (2.111)$$

Il existe trois méthodes principales pour résoudre ce type d'équation : la méthode explicite, la méthode implicite et la méthode semi-implicite de Crank-Nicholson (voir Figure 2.6 et Nougier (1987)).

**La méthode explicite.** Elle consiste à développer le membre de gauche de l'équation 2.110 au premier ordre et à calculer  $f_i^j$  au temps  $t$ . Il s'agit donc de l'évaluation de sa dérivée à droite en  $t$  et centrée en  $j$ . L'équation 2.110 devient :

$$n^j \frac{\Delta y_i^j}{\Delta t} = f_i^j(t) \quad (2.112)$$

Cette méthode est rapide mais instable si le pas de temps  $\Delta t$  n'est pas suffisamment petit.

**La méthode implicite.** Elle consiste encore à développer le membre de gauche de l'équation 2.110 au premier ordre mais, contrairement à la méthode précédente, à calculer  $f_i^j$  au temps

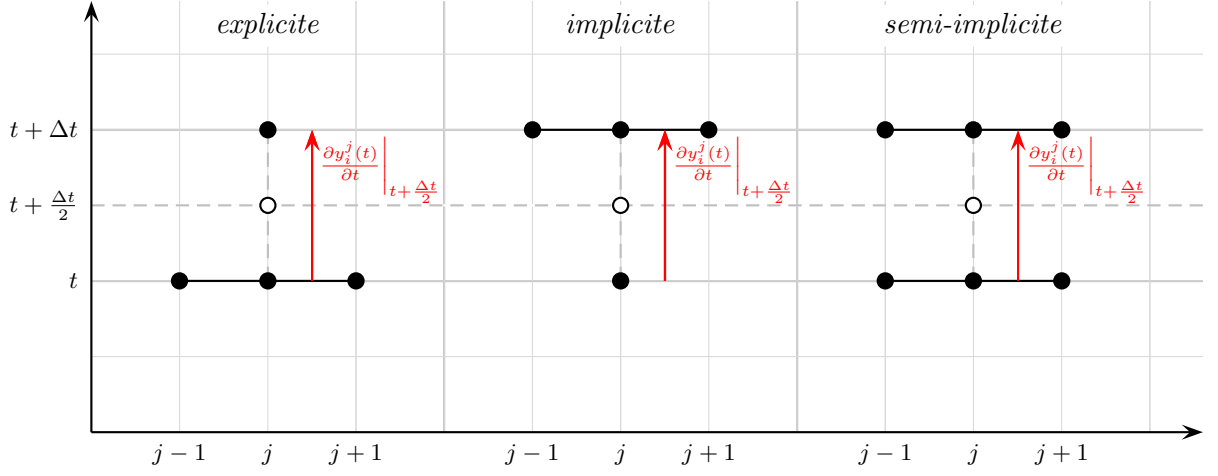


FIG. 2.6: Méthodes explicites, implicites, semi-implicites.

$t + \Delta t$ . Il s'agit donc de l'évaluation de sa dérivée à gauche en  $t$  et centrée en  $j$ .

$$n^j \frac{\Delta y_i^j(t)}{\Delta t} = f_i^j(t + \Delta t) \quad (2.113)$$

Cette méthode est lente (calcul matriciel), mais universellement stable.

**La méthode semi-implicite de Crank-Nicholson.** Les deux précédentes méthodes implicite et explicite sont combinées en écrivant :

$$n^j \frac{\Delta y_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{2} [f_i^j(t) + f_i^j(t + \Delta t)] \quad (2.114)$$

L'erreur faite sur le calcul avec un pas de temps  $\Delta t$  est plus faible que dans les méthodes séparées car on évalue les fonctions au milieu de l'intervalle plutôt qu'aux extrémités.

Toutes ces méthodes peuvent s'exprimer de façon unique :

$$n^j \frac{\Delta y_i^j}{\Delta t} = \theta f_i^j(t + \Delta t) + (1 - \theta) f_i^j(t) \quad (2.115)$$

où  $\theta$  est le degré - *paramètre* d'implicité, qui désigne une méthode explicite ( $\theta = 0$ ), implicite ( $\theta = 1$ ) ou Crank-Nicholson ( $\theta = \frac{1}{2}$ ). La méthode est stable pour  $\theta \geq \frac{1}{2}$ . Dans la pratique, nous utilisons une valeur  $\theta = 0.501$ .

### Méthode de Crank-Nicholson

L'équation 2.110 est résolue avec la méthode de Crank-Nicholson. Au premier ordre :

$$\frac{\partial y_i^j(t)}{\partial t} \approx \frac{\Delta y_i^j(t)}{\Delta t} = \frac{y_i^j(t + \Delta t) - y_i^j(t)}{\Delta t} \quad (2.116)$$

et

$$f_i^j(t + \Delta t) = f_i^j(t) + \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j-1}(t)} \Delta y_i^{j-1} + \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j+1}(t)} \Delta y_i^{j+1} + \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_k^j(t)} \Delta y_k^j \quad (2.117)$$

car  $f_i^j(t)$  ne dépend que de  $y_k^j(t)$ ,  $y_i^{j-1}(t)$  et  $y_i^{j+1}(t)$  ;  $N$  est le nombre de composés.

À partir de la relation 2.115, on obtient :

$$n^j \frac{\Delta y_i^j}{\Delta t} = f_i^j(t) + \theta \left( \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j-1}(t)} \Delta y_i^{j-1} + \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_k^j(t)} \Delta y_k^j + \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j+1}(t)} \Delta y_i^{j+1} \right) \quad (2.118)$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\theta \sum_{k \neq i} \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_k^j(t)} \Delta y_k^j + \left( \frac{n^j}{\Delta t} - \theta \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^j(t)} \right) \Delta y_i^j - \theta \Delta y_i^{j-1} \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j-1}(t)} - \theta \Delta y_i^{j+1} \frac{\partial f_i^j(t)}{\partial y_i^{j+1}(t)} = f_i^j(t) \quad (2.119)$$

Soient  $\vec{Y}$ ,  $\vec{F}$  et  $\vec{n}$  les vecteurs donc les composantes sont respectivement  $y_i^j(t)$ ,  $f_i^j(t)$  et  $n^j(t)$  pour  $j \in [z_{min}, z_{max}]$  et  $i \in [1, N]$ , c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \vec{Y} &= \left\{ y_1^{j_{min}}, y_2^{j_{min}}, \dots, y_N^{j_{min}}, y_1^{j_{min}+1}, \dots, y_N^{j_{min}+1}, \dots, y_1^{j_{max}}, \dots, y_N^{j_{max}} \right\} \\ \vec{F} &= \left\{ f_1^{j_{min}}, \dots, f_N^{j_{min}}, \dots, f_1^{j_{max}}, \dots, f_N^{j_{max}} \right\} \\ \vec{n} &= \left\{ n^{j_{min}}, n^{j_{min}+1}, \dots, n^{j_{max}} \right\} \end{aligned}$$

Le système s'écrit alors sous la forme matricielle :

$$\left( \frac{\vec{n}}{\Delta t} - \theta \mathbf{J} \right) \Delta \vec{Y} = \vec{F} \quad (2.120)$$

où  $\mathbf{J}$  est la matrice jacobienne du système. Cette matrice tridiagonale par bloc a la forme

suivante :

$$\begin{pmatrix} a_{jmin} & c_{jmin} & & & & & \\ b_{jmin+1} & a_{jmin+1} & c_{jmin+1} & & & & 0 \\ & \dots & \dots & \dots & & & \\ & & \dots & \dots & \dots & & \\ & & & \dots & \dots & \dots & \\ & 0 & & & b_{jmax-1} & a_{jmax-1} & c_{jmax-1} \\ & & & & b_{jmax} & a_{jmax} & \end{pmatrix}$$

où  $a_j$ ,  $b_j$  et  $c_j$  sont des matrices diagonales ( $N \times N$ ).

- La matrice  $a_j$  contient les termes  $\frac{\partial f_i^j}{\partial y_k^j}$ ,  $i \in [1, N]$  et  $k \in [1, N]$ .
- La matrice  $b_j$  contient les termes  $\frac{\partial f_i^j}{\partial y_i^{j-1}}$ , soit  $\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^{j-1}}$ .
- La matrice  $c_j$  contient les termes  $\frac{\partial f_i^j}{\partial y_i^{j+1}}$ , soit  $\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^{j+1}}$ .

On passe de la matrice  $\mathbf{J}$  à la matrice  $\mathbf{A} = \left( \frac{\vec{n}}{\Delta t} - \theta \mathbf{J} \right)$  en multipliant tous les termes de  $\mathbf{J}$  par  $-\theta$  et en ajoutant aux termes diagonaux de  $a_j$  le terme  $\frac{n_j}{\Delta t}$ . Pour résoudre l'équation 2.120, la méthode LU par bloc est utilisée, en écrivant la matrice  $\mathbf{A}$  sous la forme d'un produit de deux matrices :  $\mathbf{L}$ , matrice triangulaire inférieure (*Lower triangular*), et  $\mathbf{U}$ , matrice triangulaire supérieure (*Upper triangular*) (Press et al. (1992)).

### Expression des matrices $a$ , $b$ et $c$

La matrice  $a$  contient les termes  $\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^j}$  qui s'obtiennent à partir de l'équation 2.103. Soit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^j} = & - \left( \frac{1}{R_0 + z_j} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left\{ \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle}{2} - \frac{1}{\Delta z} \right] - \frac{\langle K^{j+\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \\ & - \left( \frac{1}{R_0 + z_j} - \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left\{ \langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle}{2} + \frac{1}{\Delta z} \right] + \frac{\langle K^{j-\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \end{aligned} \quad (2.121)$$

car

$$\frac{\partial}{\partial y_i^j} \left( \frac{\Delta y_i^{j \pm \frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) = \mp \frac{1}{\Delta z} \quad (2.122)$$

et

$$\frac{\partial \langle y_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle}{\partial y_i^j} = \frac{1}{2} \quad (2.123)$$



On obtient de la même manière les termes de la matrice  $b$  :

$$\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^{j-1}} = - \left( \frac{1}{R_0 + z_j} - \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left\{ \langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle}{2} - \frac{1}{\Delta z} \right] - \frac{\langle K^{j-\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \quad (2.124)$$

et de la matrice  $c$  :

$$\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^j))}{\partial y_i^{j+1}} = - \left( \frac{1}{R_0 + z_j} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left\{ \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle}{2} + \frac{1}{\Delta z} \right] + \frac{\langle K^{j+\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \quad (2.125)$$

### Conditions limites

Aux altitudes limites  $z_{min}$  et  $z_{max}$ , les équations 2.121, 2.124 et 2.125 prennent différentes formes suivant les composés.

#### Altitude $z_{min}$

Dans le cas où c'est la fraction molaire qui est imposée, l'équation 2.121 s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^{j_{min}}))}{\partial y_i^{j_{min}}} &= - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} - \frac{1}{\Delta z} \right) n^{j_{min}} \left\{ \langle D_i^{j_{min}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j_{min}} \rangle}{2} + \frac{1}{\Delta z} \right] + \frac{\langle K^{j_{min}} \rangle}{\Delta z} \right\} \\ &\quad - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ &\quad \times \left\{ \langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle}{2} - \frac{1}{\Delta z} \right] - \frac{\langle K^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \end{aligned} \quad (2.126)$$

Pour les autres composés, c'est leur flux vertical qui est fixé, généralement à 0. Dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^{j_{min}}))}{\partial y_i^{j_{min}}} &= - \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} + \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ &\quad \times \left\{ \langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle}{2} - \frac{1}{\Delta z} \right] - \frac{\langle K^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \\ &\quad + \left( \frac{1}{R_0 + z_{min}} - \frac{1}{\Delta z} \right) v_i n^{j_{min}} \end{aligned} \quad (2.127)$$

L'écriture des termes de la matrice  $c$  ne pose pas de problème et la matrice  $b$  n'est pas définie puisqu'elle n'apparaît pas dans la matrice jacobienne  $\mathbf{J}$  du système.

#### Altitude $z_{max}$

Dans ce cas, c'est le flux qui est fixé pour tous les composés. L'équation 2.121 s'écrit alors :

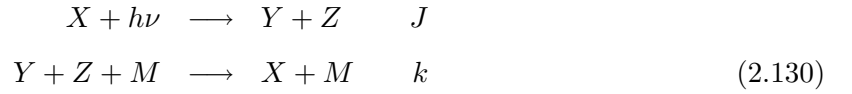
$$\frac{\partial(\text{div}(\Phi_i^{j_{max}}))}{\partial y_i^{j_{max}}} = - \left( \frac{1}{R_0 + z_{max}} - \frac{1}{\Delta z} \right) \langle n^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \times \left\{ \langle D_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \left[ \frac{\langle \Psi_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle}{2} + \frac{1}{\Delta z} \right] + \frac{\langle K^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle}{\Delta z} \right\} \quad (2.128)$$

$$+ \left( \frac{1}{R_0 + z_{max}} - \frac{1}{\Delta z} \right) v_i n^{j_{max}} \quad (2.129)$$

Cette fois, c'est la matrice  $c$  qui n'est pas utilisée.

### Application à un cas simple

Afin de préciser la méthode de résolution, nous allons appliquer la méthode précédente à un système atmosphérique simple. Soit un système chimique composé de trois composés  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  de fractions molaires respectives  $y_1$ ,  $y_2$  et  $y_3$  interagissant selon deux réactions :



où  $J$  est le coefficient de photodissociation du composé  $X$  et  $k$  la constante de réaction à trois corps, ou recombinaison, de  $Y$  et  $Z$ . L'équation 2.110 s'écrit alors pour chaque composé :

$$n \frac{\partial y_1}{\partial t} = n^2 y_2 y_3 k - n y_1 J - \text{div}(\Phi_1) = f_1 \quad (2.131)$$

$$n \frac{\partial y_2}{\partial t} = n y_1 J - n^2 y_2 k y_3 - \text{div}(\Phi_2) = f_2 \quad (2.132)$$

$$n \frac{\partial y_3}{\partial t} = n y_1 J - n^2 y_3 k y_2 - \text{div}(\Phi_3) = f_3 \quad (2.133)$$

Puisqu'il n'y a pas de dépendance en altitude, la matrice  $\mathbf{J}$  se réduit à la matrice  $a$  :

$$\mathbf{J} = a = \begin{pmatrix} -nJ & kn^2 y_3 & kn^2 y_2 \\ nJ & -kn^2 y_3 & -kn^2 y_2 \\ nJ & -n^2 y_3 k & -n^2 y_2 k \end{pmatrix} \quad (2.134)$$

La matrice  $\mathbf{A}$  devient :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \theta nJ - \frac{n}{\Delta t} & -\theta kn^2 y_3 & -\theta kn^2 y_2 \\ -\theta nJ & \theta kn^2 y_3 - \frac{n}{\Delta t} & \theta kn^2 y_2 \\ -\theta nJ & \theta n^2 y_3 k & \theta n^2 y_2 k - \frac{n}{\Delta t} \end{pmatrix} \quad (2.135)$$

Finalement, la variation du rapport de mélange de chaque composé est donnée par :

$$\begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \\ \Delta y_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta n J - \frac{n}{\Delta t} & -\theta k n^2 y_3 & -\theta k n^2 y_2 \\ -\theta n J & \theta k n^2 y_3 - \frac{n}{\Delta t} & \theta k n^2 y_2 \\ -\theta n J & \theta n^2 y_3 k & \theta n^2 y_2 k - \frac{n}{\Delta t} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} \quad (2.136)$$

Le système à résoudre s'écrit, en conservant les notations précédentes,

$$\Delta \vec{Y} = \mathbf{A}^{-1} \vec{F} \quad (2.137)$$

soit :

$$\vec{Y}(t + \Delta t) = \vec{Y}(t) + \left( \frac{\vec{n}(t)}{\Delta t} - \theta \mathbf{J}(t) \right)^{-1} \vec{F}(t) \quad (2.138)$$

À chaque intégration, la variation du rapport de mélange de chaque composé est calculée à chaque altitude. Suivant l'importance de cette variation, le pas de temps est modifié afin d'améliorer la précision des calculs. Soit  $\delta y/y$  la plus grande variation du rapport de mélange calculée pour tous les composés et à toutes les altitudes :

$$\frac{\delta y}{y} = \max_{i,j} \left[ \frac{y_i^j(t + \Delta t) - y_i^j(t)}{y_i^j(t)} \right] \quad (2.139)$$

Suivant la valeur de  $\delta y/y$ , le pas de temps  $\Delta t$  sera modifié comme suit :

$$\begin{aligned} \text{si } \delta y/y &\leq 0,10 & \text{alors } \Delta t \rightarrow \Delta t \\ \text{si } \delta y/y &\leq 0,05 & \text{alors } \Delta t \rightarrow 1,20\Delta t \\ \text{si } \delta y/y &\leq 0,01 & \text{alors } \Delta t \rightarrow 1,50\Delta t \\ \text{si } \delta y/y &\leq 0,0001 & \text{alors } \Delta t \rightarrow 2,00\Delta t \\ \text{si } \delta y/y &> 0,1 & \text{alors } \Delta t \rightarrow 0,75\Delta t \end{aligned}$$

Ainsi, si la plus grande variation est supérieure à 10%, les nouveaux rapports de mélange au temps  $t + \Delta t$  ne sont pas pris en compte, le pas de temps est diminué et le calcul est recommencé. Si la plus grande variation est inférieure à 5%, le pas de temps est augmenté. Sinon, il reste constant. L'intégration est initialisée avec un pas de temps de  $10^{-7}$  s.

Si le système étudiée est bien conditionné, c'est-à-dire si les conditions aux limites du modèle sont cohérentes, il peut converger vers un état stationnaire. De la manière dont le pas de temps est ajusté, le système est à l'état stationnaire lorsque le pas de temps augmente à chaque itération

d'un facteur 2 et que la plus grande variation des rapports de mélange ne cesse de diminuer. Cette évolution idéale du programme ne peut malheureusement pas se produire à cause des conditions limites qui fixent le flux sortant ou entrant des composés. En effet, lorsque le pas de temps devient trop grand, la quantité de molécules apportée ou substituée aux couches limites est importante et induit une variation importante des rapports de mélange. Le pas de temps s'écroule alors. Un certain nombre d'itérations sont ensuite nécessaires pour rétablir un état stationnaire chimique et dynamique. Ce processus se répétant ainsi continuellement, il est parfois nécessaire d'imposer au pas de temps une valeur limite maximale afin de stabiliser l'évolution du système.

## 2.5 Application à Titan

Afin d'appliquer notre modélisation photochimique à l'atmosphère de Titan, nous devons fixer certains paramètres d'entrée incontournables, tandis que d'autres seront considérés comme des variables à déterminer. Dans cette section, nous faisons la revue de ces différents paramètres en dégagant de façon critique et autant que possible les choix inévitables que nous avons du faire pour la suite de notre étude.

### 2.5.1 Profil thermique

La structure thermique globale de Titan est connue depuis les années 1970-1980. En effet, c'est à cette époque que les premières observations spectroscopiques en infrarouge ont montré que le spectre de Titan présentait une forte intensité à une longueur d'onde correspondant à l'émission du méthane  $\text{CH}_4$ , de l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  mais aussi de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  et de l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Gillett (1975)). Ceci implique directement la présence d'une inversion de température<sup>6</sup>, et donc la présence, comme sur Terre, d'une structure atmosphérique stratifiée :

- une troposphère présentant un gradient vertical de température négatif, en équilibre radiatif-convectif avec la surface chauffée par le flux solaire.
- une stratosphère marquée par un fort gradient vertical de température positif dû à l'absorption directe de ce même flux solaire par les aérosols.

---

<sup>6</sup>Gillett et al. (1973) ont montré que le spectre de Titan présentait une forte émission autour de 8-13  $\mu\text{m}$ . Ceci pourrait être causé soit par une transmission importante de l'atmosphère à ces longueurs d'onde, le rayonnement provenant alors de couches chaudes et denses près de la surface (modèle de l'effet de serre de Allen et Murdock (1971) et Pollack (1973)), soit par la présence à la fois de composés ayant des transitions de rotation-vibration dans cette gamme de longueur d'onde et d'une inversion du gradient vertical de température (modèle d'inversion de température de Danielson et al. (1973) and Caldwell (1977)). La deuxième hypothèse, confirmée par des observations supplémentaires dans les domaines micro-onde et radio (Briggs (1974); Jaffe et al. (1979)), implique en outre l'existence de particules solides en suspension dans la haute atmosphère, absorbant dans l'UV-visible et relativement transparentes dans l'infrarouge : les aérosols.

De toutes premières études, faisant suite au survol de Titan par Voyager 1 en 1980, évaluèrent ainsi la température de surface à  $97 \pm 4$  K, température qui décroirait jusqu'à atteindre une valeur de  $72,5 \pm 2$  K au niveau d'une tropopause située à 40 km d'altitude, avant d'augmenter de nouveau avec l'altitude dans la stratosphère jusqu'à  $174 \pm 4$  K (McKay et al. (1989); Lindal et al. (1983); Lellouch et al. (1989)).

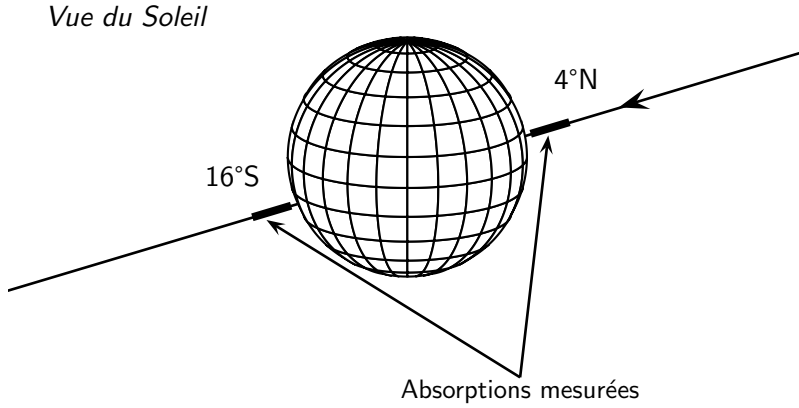


FIG. 2.7: Illustration de la trajectoire de Voyager 1 durant son survol de Titan et des coordonnées des mesures d'absorption effectuées par l'instrument UVS (UltraViolet Spectrometer).

Différentes méthodes furent employées dès lors pour déterminer le profil thermique de l'atmosphère de Titan. La structure de la haute atmosphère (1000-1500 km) a notamment été déduite des mesures d'occultation<sup>7</sup> solaire effectuées par le spectromètre ultraviolet UVS (UltraViolet Spectrometer) à bord de Voyager 1 (Smith et al. (1982); Strobel et al. (1992); Vervack et al. (2004)). Au travers de leur analyse de ces mesures, Smith et al. (1982) évaluèrent initialement la température de l'exosphère de Titan (1025-1575 km) à  $176 \pm 20$  K pour les données *ingress* (immersion) et  $196 \pm 20$  K pour les données *egress* (émersion). Les données *ingress*, enregistrées plus proche de Titan et par là même de meilleure qualité, furent souvent utilisées de façon préférentielle dans la littérature et cette valeur de 176 K fut appliquée à de nombreuses études des

<sup>7</sup>Lorsqu'une planète passe entre une source de rayonnement - généralement UV ou radio - et un observateur, ce rayonnement est progressivement absorbé par l'atmosphère. La méthode de l'occultation consiste pour cet observateur à mesurer l'atténuation du signal émis, ce qui permet par la suite de retrouver le profil thermique. Les différents couples source/observateur possibles sont sonde/Terre (radio), étoile/Terre (visible, proche IR), Soleil/sonde (UV), étoile/sonde (UV). La théorie générale de l'absorption atmosphérique lors de phénomènes d'occultation est décrite de façon exhaustive par Smith et Hunten (1990). Rappelons uniquement que celle-ci prend plus généralement ses racines sur la loi de Beer-Lambert :

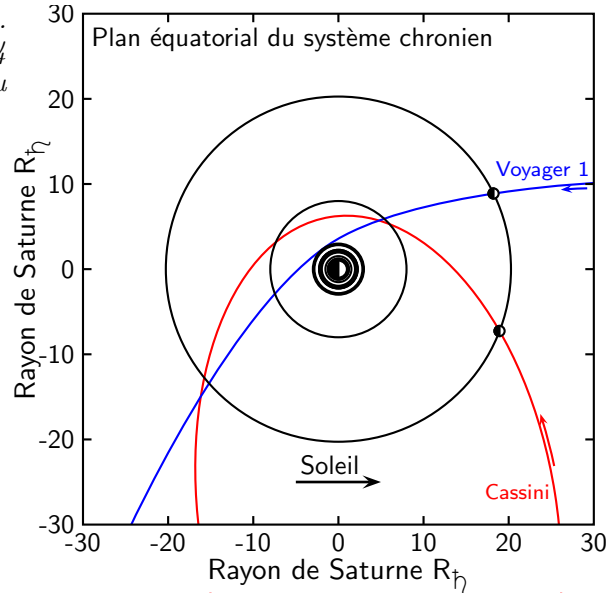
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp [-\tau(\lambda)] \quad (2.140)$$

où  $I(\lambda)$  est l'intensité de la lumière après atténuation par une certaine quantité du matériau absorbant, l'atmosphère de Titan dans notre cas,  $I_0(\lambda)$  est l'intensité de la lumière incidente avant toute atténuation et  $\tau(\lambda)$  est la profondeur optique du matériau absorbant en question. Cette expression est décrite ici pour une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , mais peut être appliquée à l'ensemble d'un spectre continu.

conditions physico-chimiques de la haute atmosphère de Titan. La structure de la basse atmosphère a pu être déduite des mesures du spectromètre infrarouge IRIS (InfraRed Interferometric Spectrometer) de Voyager 1 concernant la bande du méthane  $\text{CH}_4$  à  $7.7 \mu\text{m}$  ( $1304 \text{ cm}^{-1}$ ) (Coustenis et al. (1989); Lellouch et al. (1989, 1990); Coustenis et Bézard (1995)) pour des altitudes de 120 à 300 km, ainsi que par les mesures d'occultation radio de Voyager 1 pour les altitudes inférieures à 200 km (Lindal et al. (1983)). La moyenne atmosphère (200-600 km), quant à elle, n'a pas pu être contrainte avec précision suite à ce survol de Voyager 1. Bien que des observations télescopiques ont pu depuis lors signaler la présence d'une structure verticale particulièrement complexe (Hubbard et al. (1990); Sicardy et al. (1999); Tracadas et al. (2001); Bouchez (2002); Coustenis et al. (2003); Griffith et al. (2005)), des modèles ont du être élaborés pour prédire la structure thermique dans cette région de l'atmosphère (Lellouch et al. (1990); Yelle (1991); Yelle et al. (1997)). Ces modèles, tenant compte notamment de l'écart à l'équilibre thermodynamique local de l'atmosphère et du refroidissement radiatif des constituants minoritaires pour construire leurs profils thermiques standards, nécessitent donc une étude couplée poussée de la structure thermique et de la composition. Ils suggèrent l'existence d'une mésosphère marquée (gradient vertical de température négatif) et d'une thermosphère (gradient vertical de température positif) assez froide.

Ces différents modèles thermiques de l'atmosphère de Titan se basèrent sur les observations disponibles alors. Le modèle Lellouch-Hunten (Lellouch et Hunten (1987); Lellouch et al. (1990)) est ainsi contraint aux altitudes inférieures à 200 km par leur réanalyse des mesures d'occultation radio de Voyager 1. Intégrant de plus les données d'occultation solaire pour les altitudes supérieures à 1000 km (Smith et al. (1982); Strobel et al. (1992)), Yelle (1991) validèrent un modèle physique pour la structure thermique de la haute atmosphère de Titan basé sur la détermination de profils de température à l'équilibre radiatif-convectif. Adaptant de façon empirique cette description théorique de la haute atmosphère et reprenant les données d'occultation radio de Voyager 1 dans la basse atmosphère, le modèle de Yelle (Yelle et al. (1997)) y est de plus contraint par les mesures infrarouges du spectromètre infrarouge IRIS. Afin de prédire les propriétés physiques et dynamiques de l'atmosphère de Titan et construire ainsi un modèle applicable aux études d'ingénierie relatives à la sonde Huygens de l'ESA, Yelle et al. (1997) considérèrent l'influence des incertitudes suivantes : les incertitudes dans l'analyse des données Voyager, les incertitudes dues à des variations temporelles et/ou latitudinales de la structure et de la composition atmosphériques ainsi que les incertitudes induites par les variations de la pression de surface causée par des phénomènes climatiques et/ou topographiques. La prise en compte de ces incertitudes se traduit pour Yelle et al. (1997) par la construction de versions

FIG. 2.8: *Survol de Titan par Voyager 1 et Cassini. Le survol  $T_A$  de Cassini eut lieu le 26 Octobre 2004 à 10:30 Local Time. Le survol de Voyager 1 eut lieu le 12 Novembre 1980 à 13:30 Local Time.*



différentes de leur modèle : un modèle recommandé, un modèle de densité maximale, et un modèle de densité minimale. Notons que les différences en température constatées entre le modèle nominal et les modèles extrêmes atteignent jusqu'à près de 30 K.

Récemment, après une réanalyse des données d'occultation radio de Voyager 1, Vervack et al. (2004) réévaluèrent la température de l'exosphère à  $153 \pm 5$  K et entreprirent d'enrichir les conclusions des précédentes analyses et peut être résoudre ainsi les contradictions encore constatées dans la littérature. Ainsi le modèle de Vervack (Vervack et al. (2004)) est construit de telle manière à intégrer leurs réanalyses de la haute atmosphère de façon cohérente, et fusionner avec le modèle de Yelle dans la basse atmosphère. En-dessous de leur niveau de référence à 330 km d'altitude, leur modèle est identique au modèle de Yelle. La différence la plus frappante par rapport à ce dernier est notamment l'absence de mésosphère, dont la présence n'est plus requise pour concorder aux observations, au contraire des modèles Lellouch-Hunten et Yelle. Dans leurs simulations de la trajectoire d'entrée de la sonde Huygens, Kazeminejad et al. (2005) estimèrent de plus que les variations thermiques à haute altitude induites par les interactions plasma et les aérosols pourraient s'élever jusqu'à près de  $\pm 30$  K. Ils appliquèrent ces variations à la nouvelle structure atmosphérique déduite par Vervack et al. (2004) de leur réanalyse des données d'occultation ingress, plus fiables, pour en déduire des profils minimums et maximums, cohérents avec les profils extrêmes du modèle de Yelle en-dessous de 330 km. La figure 2.9 illustre les différents profils thermiques du modèle de Yelle, ainsi que les profils correspondants issus du modèle de Vervack, mais aussi le profil thermique nominal du modèle de Lellouch-Hunten et quelques données observationnelles. La figure 2.10 représente les profils de densité correspondants. Les zones ombrées témoignent de l'incertitude globale encore estimée sur la détermination des profils de

température et de densité de l'atmosphère de Titan.

Sur ces profils figurent notamment certaines données acquises tout récemment par la sonde orbitale Cassini et l'atterrisseur Huygens.

Lors du survol  $T_A$  de Titan par Cassini (1200 km - 26 Octobre 2004), la structure de la haute atmosphère de Titan a pu être déduites des données d'occultation du spectromètre UVS (Ultraviolet Imaging Spectrometer) ainsi que des toutes premières mesures *in situ*, enregistrées par le spectromètre de masse INMS (Ion Neutral Mass Spectrometer). La température de la haute atmosphère, ainsi évaluée à  $149 \pm 3$  K (Waite et al. (2005); Shemansky et al. (2005); Yelle et al. (2006)), est en excellent accord avec les réanalyses par Vervack et al. (2004) des données d'occultation solaire de Voyager 1. Ces valeurs font toutes deux référence à la région équatoriale près du terminateur, et leurs variations latitudinales et temporelles ne devraient donc pas affecter leur comparaison. Yelle (1991) avancèrent que la température de la haute atmosphère de Titan était finement régulée par un équilibre rétroactif entre le réchauffement solaire induit par l'absorption du rayonnement UV extrême, et un refroidissement radiatif par l'acide cyanhydrique HCN. Ceci qui devrait dès lors y empêcher toute variation de température à plus grande échelle. L'accord remarquable entre les températures mesurées par Voyager 1 et Cassini, et ce malgré 23 ans d'écart et une différence notable dans l'intensité du flux solaire incident, renforce leurs conclusions d'alors (Yelle et al. (2006)). Les données de température et de densité atmosphériques concernant la haute atmosphère, acquises par le système de mesures atmosphériques *in situ* HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) (Fulchignoni et al. (2005)) à bord de l'atterrisseur Huygens lors de sa plongée dans l'atmosphère de Titan le 14 Janvier 2005, semblent néanmoins systématiquement supérieures à ces données INMS et UVS (Waite et al. (2005); Shemansky et al. (2005); Yelle et al. (2006)), ainsi qu'aux dernières prévisions théoriques (Yelle et al. (1997); Vervack et al. (2004)). Cette tendance est de plus corroborée par l'analyse des effets de freinage atmosphérique relevés directement par l'instrument AACS (Attitude and Articulation Control Subsystem) à bord de Cassini au cours de ses différents survols subséquents  $T_5$  (1025 km - 16 Avril 2005),  $T_7$  (1025 km - 7 Septembre 2005) et  $T_{16}$  (950 km - 22 Juillet 2006) et par de nouvelles données INMS concernant ce même survol  $T_5$  (Pelletier et al. (2006)).

Les mesures HASI sur Huygens témoignent de surcroît de l'absence d'une véritable mésosphère, ce qui confirme les toutes dernières prédictions théoriques (Vervack et al. (2004)), mais contredit toutefois les prévisions antérieures (Lellouch et al. (1990); Yelle (1991); Yelle et al. (1997)) ainsi que les données UVS sur Cassini rapportant l'observation d'une mésopause à 615 km d'altitude et d'une température minimale de 116 K. Cette absence constatée de mésosphère, conjuguée à la nature très chaotique du profil thermique relevé par ce même instrument dans les



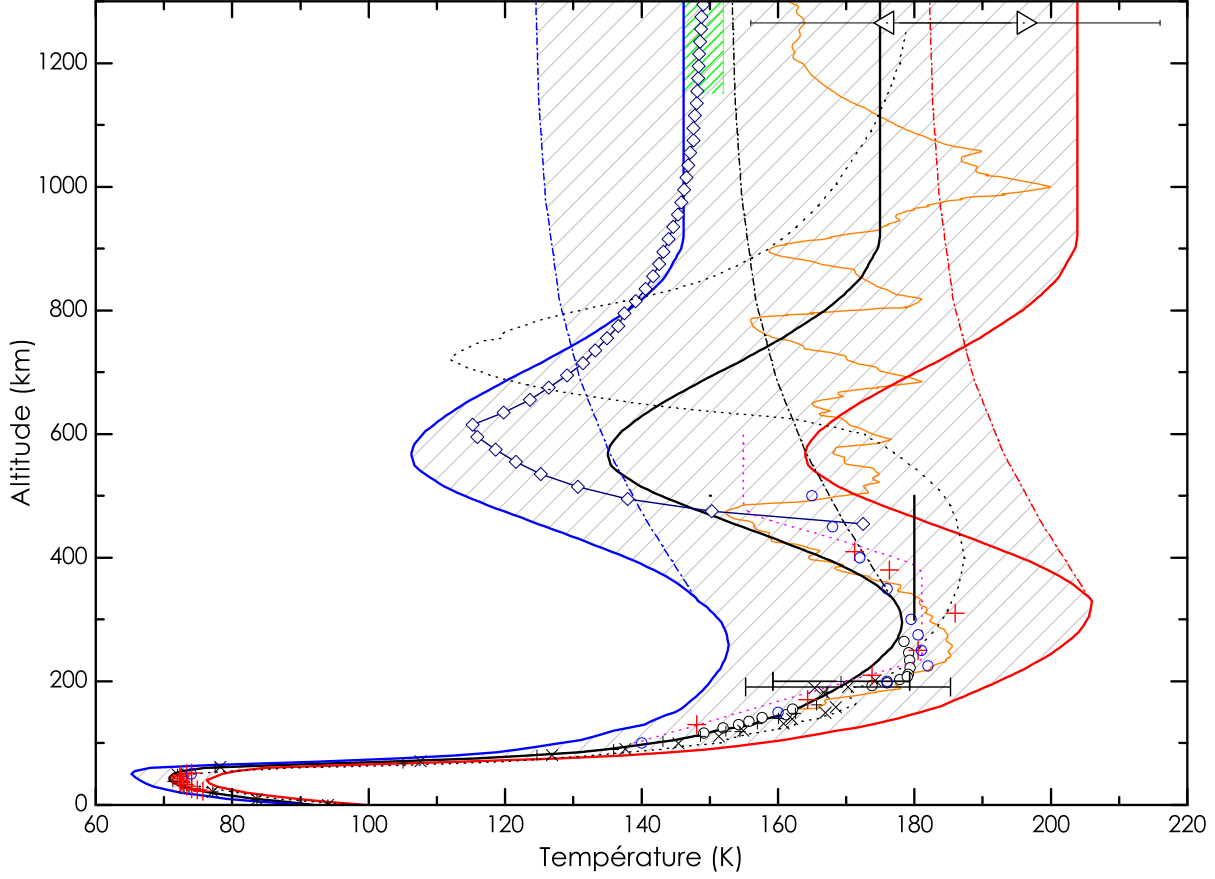


FIG. 2.9: Profils de température  $T(z)$  de l'atmosphère de Titan en fonction de l'altitude représentant les principales mesures ainsi que les modèles théoriques qui en ont été dérivés. Les profils dénotés par les symboles  $+$  et  $\times$  sont respectivement issus des données d'occultation radio RSS ingress et egress de Voyager 1 (tirés de Lindal et al. (1983) et réanalysés par Lellouch et al. (1989)). Les barres d'erreurs représentatives à 200 km d'altitude sont respectivement de 10 K et 15 K pour les données ingress et egress. Les observations UVS de Voyager 1 sont plus sensibles à 1265 km (Smith et al. (1982)) et présentent une différence de 30 K entre les données ingress ( $\triangleleft$ ) et egress ( $\triangleright$ ). Les températures déduites par IRIS sur Voyager 1 des données équatoriales (Coustenis et Bézard (1995)) sont représentées par les cercles ouverts noirs ( $\circ$ ). La zone encadrée indique les mesures et les barres d'erreurs de l'occultation stellaire de 1995 (Tracadas et al. (2001)). Les cercles ouverts bleus ( $\circ$ ) représentent les observations ISO (Coustenis et al. (2003)), et les pointillés roses les observations TEXES (Griffith et al. (2005)). Les données UVIS, INMS et CIRS de Cassini sont reportées respectivement par les diamants bleus ( $\diamond$ ), la zone hachurée verte et les croix rouges ( $\times$ ) (Flasar et al. (2005)). Le profil orange représente les données HASI de Huygens (Fulchignoni et al. (2005)). Quant aux profils thermiques théoriques de l'atmosphère de Titan (en noir), leurs incertitudes respectives (en bleu et rouge), le modèle Lellouch-Hunten (Lellouch et Hunten (1987)) est représenté par les profils pointillés, le modèle de Vervack (Vervack et al. (2004)) par les profils point-tirets et le modèle de Yelle (Yelle et al. (1997)) par les profils continus.

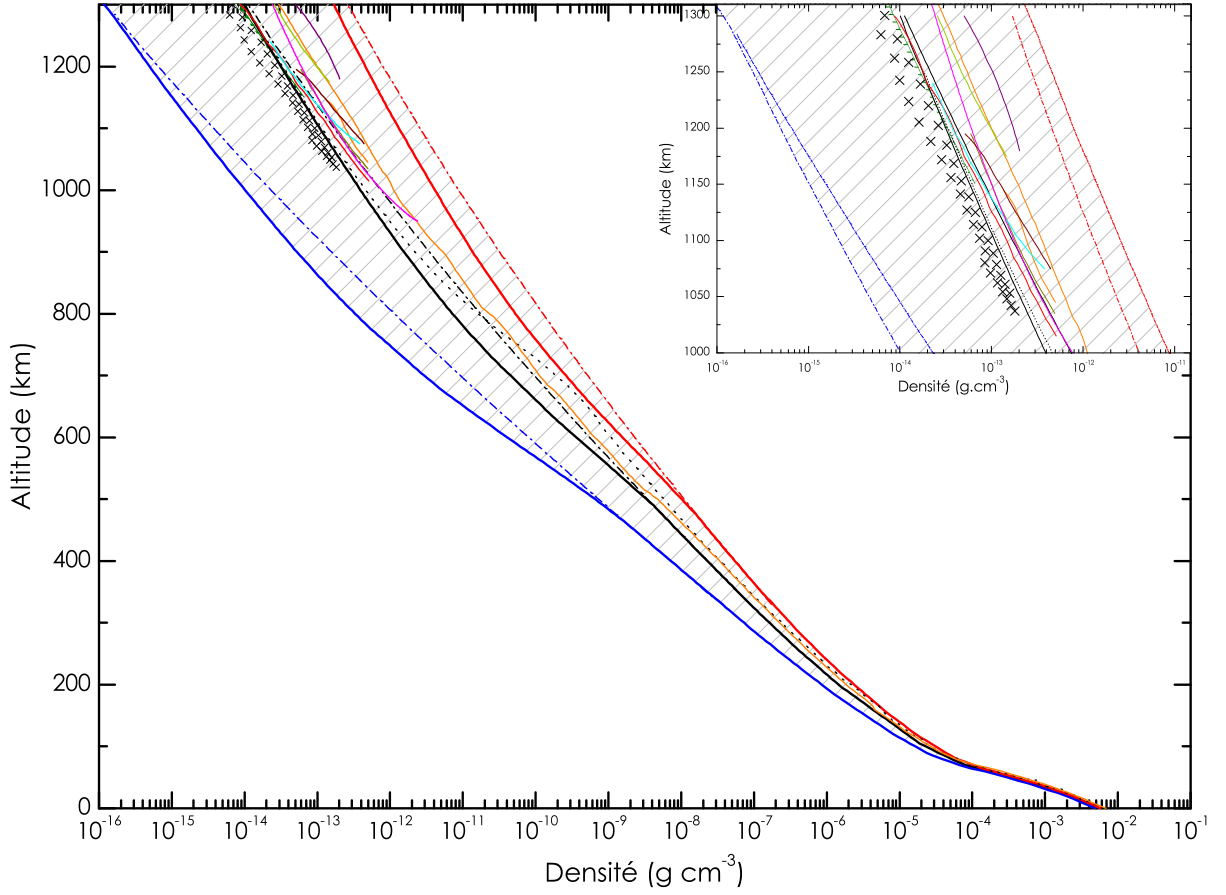


FIG. 2.10: Profils de densité  $n(z)$  de l'atmosphère de Titan en fonction de l'altitude représentant les principales mesures ainsi que les modèles théoriques qui en ont été dérivés. Le profil orange représente les données HASI de Huygens (Fulchignoni et al. (2005)). Les différents profils dans la haute atmosphère représentent les données INMS et AACS pour différents survols (Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006); Pelletier et al. (2006)). Quant aux profils de densité théoriques de l'atmosphère de Titan (en noir), et leurs incertitudes respectives (en bleu et rouge), les profils pointillés représentent le modèle Lellouch-Hunten (Lellouch et Hunten (1987)), les profils pointillés le modèle de Vervack (Vervack et al. (2004)) et les profils continus le modèle de Yelle (Yelle et al. (1997)).

régions moyennes de l'atmosphère de Titan, suggérerait la domination d'importants phénomènes dynamiques (tels que des ondes de gravité et/ou des effets de marée) sur les processus purement radiatifs. À ces altitudes moyennes, les mesures HASI signalent également l'existence d'une stratopause à 250 km d'altitude et d'une température maximale de 186 K. Elles contredisent ainsi les données du spectromètre infrarouge CIRS (Composite InfraRed Spectrometer) embarqué sur Cassini (Flasar et al. (2005)) rapportant l'observation d'une stratopause de température identique mais située plutôt à 360 km d'altitude.

Quant à la troposphère, les données HASI et CIRS sont cohérentes avec les données de radio occultation de Voyager 1, et par la même, avec les prévisions théoriques qui en ont été dérivées (Lellouch et Hunten (1987); Yelle et al. (1997)).

Toute la difficulté à expliquer les contradictions entre les observations elle-mêmes réside à présent dans la complexité à modéliser de façon satisfaisante la structure thermique 3D de l'atmosphère de Titan, et notamment ses importantes variations latitudinales susceptibles d'affecter les comparaisons. Cette complexité provient d'une part de la méconnaissance des phénomènes dynamiques évoqués précédemment (Hinson et Tyler (1983); Friedson (1994)) et d'autre part de la difficulté à reproduire les caractéristiques de la distribution des aérosols, dont les variations saisonnières influencent fortement la structure thermique et la circulation générale de l'atmosphère de Titan (Hourdin et al. (1995); Tokano et al. (1999); Rannou et al. (2002)). Au cours de notre étude, nous avons adopté les paramètres d'entrée ( $T(z)$ ,  $P(z)$ ,  $n(z)$ ) recommandés par le modèle de Yelle (Yelle et al. (1997)) sans toutefois prendre en compte de facteur correctif  $F_c(z)$  témoignant de la non-idéalité de l'atmosphère de Titan, pertinente seulement pour des études de la troposphère<sup>8</sup> Ces paramètres furent utilisés notamment lors de toutes les études relatives à l'atterrisseur Huygens. Bien qu'un nouveau modèle de la structure physique de l'atmosphère de Titan soit en cours d'actualisation par le groupe de travail TAMWG (Titan Atmospheric Modeling Working Group) pour l'analyse des paramètres d'entrée de Huygens ainsi que la validation des futures activités de survol de Cassini, l'adoption de ces paramètres nous permet de nous affranchir des disparités encore inexpliquées entre les dernières observations et de considérer des conditions moyennes adaptées à l'usage d'un modèle photochimique 1D.

### 2.5.2 Transfert radiatif

Aucune incidence supérieure à 75% n'a été considérée lors de ce travail de thèse; nous avons donc négligé l'effet de la courbure atmosphérique, susceptible d'être introduit dans les calculs au travers de la fonction de Chapman.

#### Influence des aérosols

Les aérosols diffusent et absorbent le rayonnement solaire. Compte tenu de leur importance dans l'atmosphère de Titan, il est absolument nécessaire de tenir compte leur distribution en taille et en concentration dans le calcul de transfert radiatif. Le calcul de l'opacité résultante de cette absorption et diffusion des aérosols, décrits comme des particules sphériques de type

---

<sup>8</sup>Lindal et al. (1983) y suggère  $F_c(z) = 1 + A \frac{P(z)}{T(z)^B}$  avec  $A = 0.0563$  et  $B = 2.75$ ;  $F_c(z)$  atteint alors sa valeur maximale de 1,03 à la surface.

Mie ou bien encore comme des agrégats de nature fractale (Cabane et al. (1993)), nécessite l'introduction de méthodes plus complètes, dont le développement dépasse le cadre de ce travail. Dans la suite de celui-ci, nous avons donc appliqué l'approximation grossière de Yung et al. (1984), reprise par Lara et al. (1996), consistant à prendre une profondeur optique ajustée aux observations et donnée par :

$$\tau_{aero}(z) = \begin{cases} \frac{240-z}{50} & 45 < z < 240 \text{ km} \\ 0 & z > 240 \text{ km} \end{cases} \quad (2.141)$$

### Diffusion Rayleigh

Les principales molécules responsables de la diffusion Rayleigh dans l'atmosphère de Titan sont l'azote moléculaire  $N_2$  et le méthane  $CH_4$ . Le facteur de dépolariation et l'indice de réfraction de chacun de ces gaz sont donnés dans le tableau 5.2.3 dans les conditions normales de température et de pression ( $n$ ) est alors le nombre de Lodschmidt et vaut  $2,687 \cdot 10^{19}$  molécules  $cm^{-3}$ ).

Composé	Facteur de dépolariation $\delta$	Indice de réfraction $n_r$
$N_2$	0,03	1,0002976
$CH_4$	0,03	1,000441

TAB. 2.2: *Facteurs de dépolariation  $\delta$  et indices de réfraction  $n_r$  dans les conditions normales de température et de pression*

Les sections efficaces de diffusion Rayleigh sont alors :

$$\begin{aligned} \sigma_{CH_4}^{diff} &= \frac{8,913 \cdot 10^{-16}}{\lambda^4} \\ \sigma_{N_2}^{diff} &= \frac{4,268 \cdot 10^{-16}}{\lambda^4} \end{aligned}$$

Les sections efficaces de diffusion de l'azote moléculaire  $N_2$  et du méthane  $CH_4$  sont donc du même ordre de grandeur. Cependant, compte tenu de la très grande proportion d'azote moléculaire  $N_2$  dans l'atmosphère de Titan, nous avons choisi de ne considérer que la diffusion de cette espèce gazeuse dans la suite de ce travail.

L'extinction, c'est-à-dire la profondeur optique totale, considérée dans notre étude est alors :

$$\tau_{ext}(\lambda, z, \theta) = \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) + \tau_{diff, N_2}(\lambda, z, \theta) + \tau_{aero}(\lambda, z, \theta) \quad (2.142)$$

La procédure de calcul de la diffusion multiple expliquée précédemment accroît le temps de

calcul de façon très importante. Nous avons donc choisi d'ignorer dans notre étude ces phénomènes de diffusion multiple dans la détermination du flux solaire UV dans l'atmosphère de Titan et de limiter alors les calculs précédents à l'ordre 0 avec un albédo nul à toutes les longueurs d'onde (pas de réflexion surfacique).

### 2.5.3 Modélisation photochimique

#### Diffusion moléculaire

Dans le cas de Titan, on cherche à caractériser la diffusion des composés minoritaires dans un mélange d'azote moléculaire  $N_2$  et de méthane  $CH_4$ . Selon les notations, le coefficient de diffusion moléculaire du composé  $i$  dans l'atmosphère de Titan  $D_{i,(CH_4,N_2)}$  ( $cm^2s^{-1}$ ), considérée ici comme un mélange binaire, peut alors être calculé selon la loi de Blanc (Blanc (1908)) :

$$D_{i,(CH_4,N_2)} = \left( \frac{y_{CH_4}}{D_{i,CH_4}} + \frac{y_{N_2}}{D_{i,N_2}} \right)^{-1} \quad (2.143)$$

où  $y_{CH_4}$  et  $y_{N_2}$  sont respectivement les fractions molaires de méthane  $CH_4$  et d'azote moléculaire  $N_2$ . L'atmosphère de Titan est cependant loin d'être un simple mélange binaire de gaz, mais est naturellement constituée de nombreux composés, évoluant même sous différentes phases physiques. Le manque de mesures expérimentales disponibles pour chaque paramètre impliqué dans ces calculs semi-empiriques nous a cependant contraint à considérer uniquement ces deux espèces gazeuses majoritaires.

#### Diffusion turbulente

La difficulté à relier les processus turbulents à l'échelle microscopique au transport macroscopique fait de la détermination du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  un problème particulièrement crucial et délicat. En effet, c'est essentiellement ce paramètre qui gouverne en effet la distribution verticale des composés dans la basse atmosphère, du moins dans un modèle photochimique 1D uniquement représentatif des conditions moyennes à l'équateur. Les effets de la dynamique à grande échelle, tels qu'ils peuvent être décrits dans les récents modèles bi- ou tridimensionnels (Hourdin et al. (1995); Tokano et al. (1999); Rannou et al. (2002)), n'y sont pas pris en compte et le coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  ne pourrait alors suffire à expliquer les variations équateur-pôle, dont notamment celles introduites par le vortex polaire. En se limitant au cadre de notre étude, il doit pourtant inévitablement être estimé pour expliquer, et voire contraindre, les observations. Une telle tâche serait relativement triviale pour une espèce inerte chimiquement, l'argon Ar par exemple, dans la mesure où son profil d'abondance

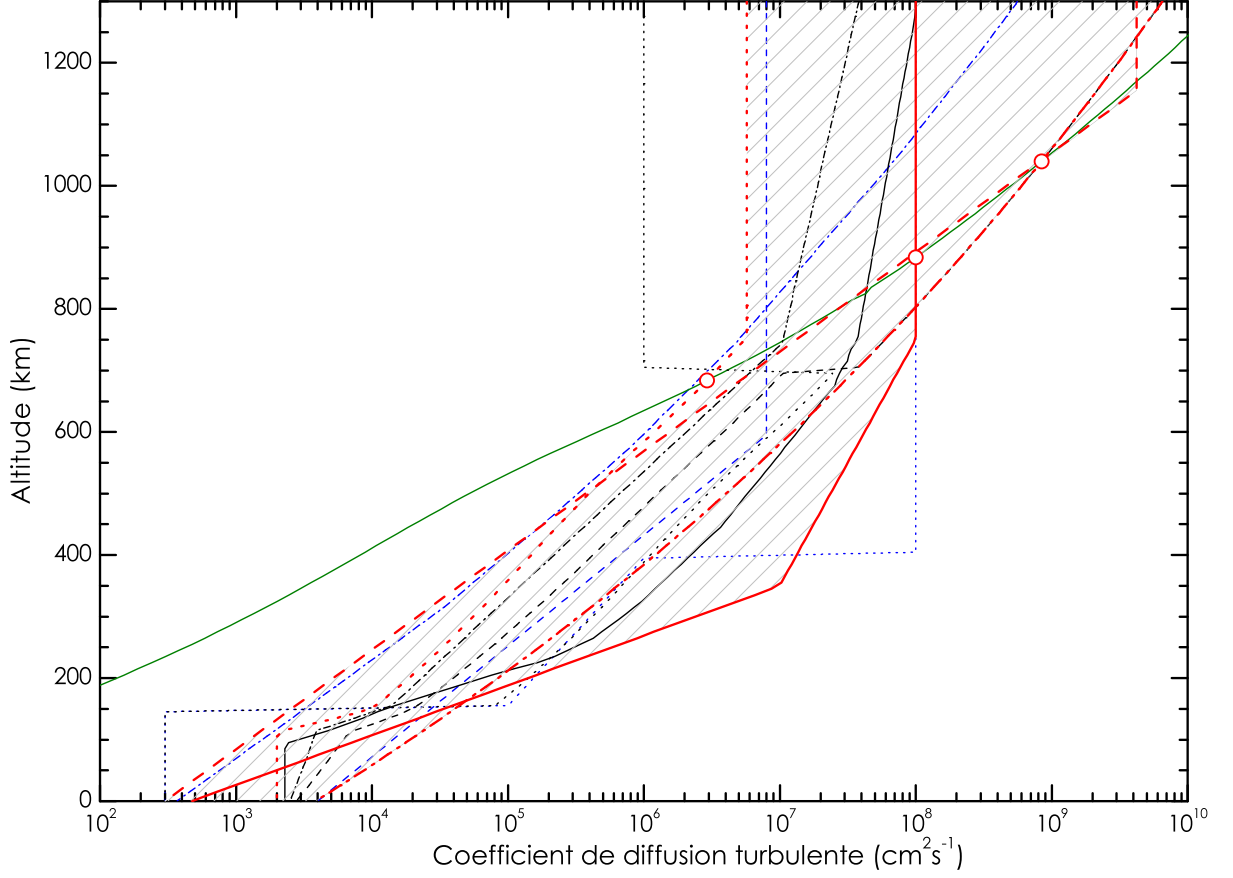


FIG. 2.11: Profils du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  en fonction de l'altitude représentant les principaux profils utilisés dans les modèles photochimiques ainsi que quelques autres déterminations théoriques et/ou observationnelles. En noir sont représentés les profils utilisés dans les modèles de Yung et al. (1984) (pointillés noirs), de Lara et al. (1996) (points-tirets noirs), de Lara et al. (2002) (tirets noirs) ainsi que de Wilson et Atreya (2004) (ligne continue noire). En bleu sont représentés les profils issus des analyses théoriques et/ou observationnelles de Tanguy et al. (1990) (tirets bleus), de Steiner et Bauer (1990) (points-tirets bleus) ainsi que de Toon et al. (1992) (pointillés bleus). En rouge sont représentés les profils effectivement testés dans la suite de ce travail : Strobel et al. (1992) (tirets rouges), Toubanc et al. (1995) (pointillés rouges), Hidayat et al. (1997) (ligne continue rouge) et Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006) (points-tirets rouges) (voir texte). Y figure également en vert le profil de diffusion moléculaire du méthane  $D_{CH_4}(z)$  en fonction de l'altitude.

évoluerait d'un mélange homogène vers une stratification purement diffusive précisément à l'homopause. Malheureusement, aucune espèce présentant un tel profil n'est actuellement connue dans l'atmosphère de Titan.

Cependant, au vu de sa très grande abondance dans son atmosphère, le méthane  $CH_4$  peut y être considéré comme globalement inerte, pour être alors distribué principalement par des

processus diffusifs. Son profil d'abondance a donc été proposé pour être utilisé comme un véritable traceur pour la détermination de l'altitude de l'homopause. Son abondance dans la haute atmosphère a initialement été déterminée à partir des observations du spectromètre ultraviolet UVS (UltraViolet Spectrometer) à bord de Voyager. L'analyse de ces données, réalisée par Smith et al. (1982), permirent d'évaluer celle-ci à  $6 \pm 1$  % à 1000 km et  $8 \pm 3$  % à 1130 km. Dans leur étude des processus diffusifs sur Titan basée sur ces observations UVS, Steiner et Bauer (1990) présentèrent un modèle de profil turbulent correspondant à une homopause située à 660 km. De leur réanalyse des données d'occultation solaire de ce même instrument UVS, Strobel et al. (1992) déduisirent cependant une homopause située au contraire à une altitude de près de 1040 km. La récente réanalyse de ces données par Vervack et al. (2004) tend à montrer que l'abondance de méthane  $\text{CH}_4$  aurait été initialement surestimée et suggère de plus un profil d'abondance décroissant avec l'altitude, au contraire de ce que l'on pourrait attendre d'un simple transport par diffusion. L'existence d'un tel profil pourrait s'expliquer par la présence d'un important puit de méthane  $\text{CH}_4$  à ces altitudes, comme le suggérèrent Lara et al. (1999). Un tel puit exigerait cependant une densité électronique bien plus importante qu'il n'a été effectivement observé (Wilson et Atreya (2004)). Vervack et al. (2004) soutiennent alors que ce profil serait le résultat d'une attribution malencontreuse à d'autres espèces de certaines bandes d'absorption du méthane  $\text{CH}_4$  à des altitudes supérieures à 1050 km. Malgré l'importance des barres d'erreur associées à leurs résultats et leur manque de données relatives aux régions plus basses de l'atmosphère, les résultats de Vervack et al. (2004) ne confirment pas moins la thèse d'une haute homopause avancée initialement par Strobel et al. (1992).

Dans la basse atmosphère, la chimie joue un rôle prédominant pour de nombreuses espèces chimiques. L'acide cyanhydrique HCN serait cependant majoritairement formé dans les plus hautes couches de l'atmosphère pour être transporté vers les plus faibles altitudes. Les observations millimétriques de Tanguy et al. (1990) et Hidayat et al. (1997) conduisirent leurs auteurs à proposer un profil vertical de l'acide cyanhydrique dans ces régions mêmes. Ces différents facteurs ont donc fait de l'acide cyanhydrique un candidat de choix pour contraindre le profil de diffusion turbulente dans la basse atmosphère en dépit des incohérences relevées entre les observations elles-mêmes. Malgré leur accord avec les observations antérieures du spectromètre infrarouge IRIS (InfraRed Interferometric Spectrometer) embarqué sur Voyager 1, ainsi que leur concordance de 0 à 200 km d'altitude, les observations millimétriques de Tanguy et al. (1990) et Hidayat et al. (1997) souffraient d'un fort problème de divergence au-dessus. Les observations de Hidayat et al. (1997) prédisaient en effet un profil d'abondance d'acide cyanhydrique assez uniforme, tandis que Tanguy et al. (1990) témoignèrent quant à eux d'un profil croissant avec l'altitude. Les récentes observations de Marten et al. (2002) et Gurwell (2004) tendent néanmoins

Composés Pressions de vapeur saturante (kPa)		Gamme de température
CH <sub>4</sub>	$P^s = 10^{3.545402305 - 453.92414/T - 4055.6016/T^2 + 115351.19/T^3 - 1165560.7/T^4}$	$T < 90.65 \text{ K}$
	$P^s = 10^{3.026303305 - 437.54809/T + 1598.8512/T^2 - 154567.02/T^3}$	$T > 90.65 \text{ K}$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$P^s = 10^{5.222375305 - 1644.1/T + 7.42346 \log_{10}(1000/T)}$	$80 \text{ K} < T < 145 \text{ K}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$P^s = 10^{1.383415305 - 997.876/T + 4.544486 \log_{10} T - 0.0179T}$	$T < 104 \text{ K}$
	$P^s = 10^{49.91490 - 1703/T - 17.141 \log_{10} T}$	$104 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$
	$P^s = 10^{5.872455305 - 585/T - 18.16 - 17.141 \log_{10} T}$	$T > 120 \text{ K}$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$P^s = 10^{9.1349 - 1085/T - 0.561}$	$T < 90 \text{ K}$
	$P^s = 10^{5.0615 - 1086.17/T + 3.83464 \log_{10}(1000/T)}$	$T > 90 \text{ K}$
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$P^s = 10^{4.6455 - 1374.76/T + 1.2665 \log_{10} T}$	$162 \text{ K} < T < 198.7 \text{ K}$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$P^s = 10^{7.286625 - 1176/T}$	$105 \text{ K} < T < 165 \text{ K}$
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$P^s = 10^{95.392705 - 4651.872/T - 31.68595 \log_{10} T}$	$127 \text{ K} < T < 249 \text{ K}$
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$P^s = 10^{7.15748 - 1441.42/T}$	<i>voir Moses et al. (1992)</i>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$P^s = 10^{7.5709 - 1461.2/T}$	$128 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$
HCN	$P^s = 10^{10.535 - 2318/T}$	$131.9 \text{ K} < T < 168.4 \text{ K}$
HC <sub>3</sub> N	$P^s = 10^{5.3469 - 1913/T}$	<i>voir Sagan et Thompson (1984)</i>
CH <sub>3</sub> CN	$P^s = 10^{7.5829 - 1911.7/T}$	$226 \text{ K} < T < 256.7 \text{ K}$
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$P^s = 10^{6.5789 - 1832.0/T}$	$177 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$
C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$P^s = 10^{7.3939 - 2155/T}$	$147 \text{ K} < T < 162 \text{ K}$
H <sub>2</sub> O	$P^s = 10^{10.537 - 2663.5/T}$	$170 \text{ K} < T < 273 \text{ K}$
CO <sub>2</sub>	$P^s = 10^{8.699 - 1390/T + 0.0799 \log_{10} T}$	$139 \text{ K} < T < 168.4 \text{ K}$

TAB. 2.3: Pressions de vapeur saturante considérées dans ce travail

à corroborer cette croissance du profil d'abondance de l'acide cyanhydrique dans la stratosphère, observée par Hidayat et al. (1997).

Le choix du profil de diffusion turbulente est immanquablement basé sur ces différentes observations, et ce malgré leurs nombreuses disparités, ainsi que par les efforts des modélisateurs pour ajuster au mieux leurs résultats théoriques aux autres observations disponibles (Yung et al. (1984); Toon et al. (1992); Toubanc et al. (1995); Lara et al. (1996); Wilson et Atreya



(2004)). La figure 2.11 a justement pour but d'illustrer cette incertitude sur le profil de diffusion turbulente. Au cours de notre étude, différents profils de diffusion turbulente ont été testés : le profil Toubanc et al. (1995) décrivant une très basse homopause (à 680 km) développé à partir du profil de Toon et al. (1992) pour valider à la fois les observations millimétriques de Tanguy et al. (1990) et les données d'occultation UVS de Voyager 1 ; le profil Hidayat et al. (1997) décrivant une basse homopause (à 840 km) à partir de leurs observations millimétriques ; le profil Strobel et al. (1992) décrivant une haute homopause (à 1040 km) à partir de leur réanalyse des données d'occultation UVS de Voyager 1 ; et pour finir, notre propre profil de diffusion turbulente, déduit des données INMS dans la haute atmosphère ( $K(z) = 4.2 \times 10^9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  au-dessus de l'homopause) (Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006)) et d'une décroissance exponentielle à plus basse altitude pour retrouver le profil de Yung et al. (1984) à la surface. Comme le décrit la figure 2.11, cette approche nous permet ainsi de couvrir dans nos calculs la plupart des situations rencontrées dans de précédents modèles. Les profils Hidayat et al. (1997) et Strobel et al. (1992) se révèlent alors être des profils moyens comparés à ces divers autres profils exposés sur cette même figure.

## Condensation

Les composés susceptibles de condenser dans l'atmosphère de Titan sont nombreux. Dans la suite de ce travail, nous considérons les pressions de vapeur saturante données dans le tableau 2.3, tirées de Sagan et Thompson (1984), Reid et al. (1988), Moses et al. (1992) ainsi que de Moses et al. (2000). Nous avons supposé que tous les composés ainsi concernés condensaient selon leur propre loi de saturation, sans considérer les phénomènes de sursaturation ou de réévaporation. Dans cette hypothèse, l'abondance d'un composé  $i$  ne varie donc pas dans ses zones de condensation, et reste alors égale à son abondance à saturation malgré les apports chimiques et/ou diffusifs. Le temps caractéristique de condensation  $t_c$  s'écrit alors simplement :

$$t_c = \frac{n_i - n_i^s}{P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i)} \quad (2.144)$$

soit l'équation de continuité à résoudre :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad \text{si} \quad n_i > n_i^s \quad (2.145)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i) \quad \text{si} \quad n_i \leq n_i^s \quad (2.146)$$

Notre modèle limite ainsi l'abondance troposphérique des composés volatils produits dans la

stratosphère et à cause du piège froid de la tropopause et ne gère pas la réévaporation de leurs phases condensées au cours de leur sédimentation dans la troposphère (Guez (1997)).

### Conditions aux limites

À la limite inférieure de notre modèle (surface), les abondances d'azote moléculaire  $N_2$  et de méthane  $CH_4$  proviennent du modèle nominale de Yelle (Yelle et al. (1997)). Les abondances d'hydrogène moléculaire  $H_2$  et de monoxyde de carbone  $CO$  sont quant à elles fixées à leurs valeurs troposphériques ou stratosphériques observées.

Yelle et al. (1997) recommandèrent ainsi nominale une abondance de méthane  $CH_4$  égale à 3 % ( $\pm 2$  %), en accord avec certaines analyses des données d'occultation UVS (Strobel et al. (1992)) et des données IRIS (Lellouch et Hunten (1987)) de Voyager 1. Ces dernières semblaient pourtant indiquer des phénomènes de sursaturation juste en dessous de la tropopause (Yelle et al. (1997); Samuelson et al. (1997)), mais par souci de simplicité, Yelle et al. (1997) ne les inclurent pas dans leur modèle nominal, et nous avons choisi de faire de même. Les récentes observations infrarouges CIRS (Flasar et al. (2005)) rapportent quant à elles une abondance de méthane  $CH_4$  de près de 1.6 %, légèrement plus basse que celle considérée ici mais néanmoins en accord avec le modèle global de Yelle. L'abondance d'hydrogène moléculaire  $H_2$  dans la troposphère de Titan fut estimé par Samuelson et al. (1997) à 0.11 %, dont nous reprenons la valeur.

Diverses observations millimétriques (Owens Valley Radio Observatory) rapportèrent une abondance de monoxyde de carbone  $CO$  uniformément mélangée dans la basse atmosphère et s'élevant à 52 ppm (Muhleman et al. (1984); Gurwell et Muhleman (1995, 2000)), tandis que d'autres observations millimétriques (Hidayat et al. (1998); Lellouch et al. (2003)) et proche infrarouge (Noll et al. (1996)), eurent plutôt tendance à suggérer une plus faible abondance conjuguée de plus à une raréfaction stratosphérique. De récentes observations millimétriques VLT (Very Large Telescope) (López-Valverde et al. (2005)), ainsi que les données infrarouges CIRS (Flasar et al. (2005)), tendent cependant à confirmer l'hypothèse d'une haute abondance uniforme (Gurwell et Muhleman (2000)) du monoxyde de carbone  $CO$ , que nous avons donc choisie comme condition limite à la surface.

Dans ce cas, une source externe de composés oxygénés serait nécessaire pour expliquer sa présence dans l'atmosphère de Titan, ainsi que celle de l'eau  $H_2O$  (Coustenis et al. (1998)) et du dioxyde de carbone  $CO_2$  (Samuelson et al. (1983); Coustenis et Bézard (1995); Flasar et al. (2005)). Ce flux externe de matière oxygénée est un paramètre de notre modèle dont nous pouvons adapter à la fois l'amplitude, la composition et l'altitude de dépôt. Nous avons donc supposé dans un premier temps un dépôt d'eau  $H_2O$  à la limite supérieure du modèle (1300km)

avec un flux  $5 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (Feuchtgruber et al. (1997)). Cette hypothèse n'est pas très réaliste car l'apport de matière oxygénée est constituée, du moins en partie, par la chute de poussière interplanétaire et de micrométéorite dont l'ablation se produit à des niveaux d'altitude proche de 700 km (English et al. (1996)). Nous avons donc supposé dans un deuxième temps que l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  était distribuée dans l'atmosphère de Titan selon un profil d'ablation proche de celui calculé par English et al. (1996), repris ensuite par Lara et al. (1996) et équivalent à un taux de déposition intégré d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  de  $3.1 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à la tropopause.

À la limite supérieure de notre modèle (1300km), seuls les échappements de l'hydrogène atomique H et de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  sont pris en compte. Ces échappements atmosphériques sont estimés à partir de considérations théoriques et/ou observationnelles. Nous considérons la limite supérieure de notre modèle comme l'exobase, où leurs flux d'échappement sont obtenus à partir de leurs vitesses d'échappement de Jeans données par :

$$\begin{aligned} v_{\text{H}}^{\text{Jeans}} &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left(1 + \frac{r_{\text{H}}}{H_{\text{H}}}\right) \exp\left(-\frac{r}{H}\right) \\ v_{\text{H}_2}^{\text{Jeans}} &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left(1 + \frac{r_{\text{H}_2}}{H_{\text{H}_2}}\right) \exp\left(-\frac{r}{H}\right) \end{aligned} \quad (2.147)$$

où  $H_{\text{H}}$  et  $H_{\text{H}_2}$  sont respectivement les hauteurs d'échelle de l'hydrogène atomique H et de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$ . Alors :

$$\begin{aligned} v_{\text{H}}^{\text{Jeans}} &= 2.54 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1} \\ v_{\text{H}_2}^{\text{Jeans}} &= 5.90 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1} \end{aligned} \quad (2.148)$$

L'effet des processus d'échappement non thermique n'a pas été considéré au cours de ce travail mais pourrait cependant entraîner, selon les récentes analyses des données INMS, une perte d'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  près de trois fois plus importante que la prise en compte du simple échappement de Jeans (Yelle et al. (2006)).

## 2.6 Corollaires

Dans toute discipline scientifique, l'évaluation rigoureuse de l'incertitude expérimentale et/ou théorique est cruciale. Cela est d'autant plus vrai pour la modélisation des atmosphères planétaires si nous voulons pouvoir juger du degré de confiance à assigner à leurs représentations théoriques. Ainsi, les désaccords existants entre les résultats des différents modèles photochimiques et les observations disponibles de l'atmosphère de Titan, voire entre les résultats des

modèles photochimiques eux-mêmes, sont difficiles à apprécier en l'absence d'une quantification précise de l'incertitude globale de leurs représentations. Comme nous venons de le présenter, les modèles photochimiques des atmosphères planétaires en général, et de l'atmosphère de Titan en particulier, impliquent un très grand nombre de paramètres physico-chimiques dans le cadre d'inévitables approximations, estimations et évaluations visant à formaliser simplement leur représentation. La connaissance même de ces paramètres, obtenue à partir de données observationnelles, théoriques et/ou expérimentales elles-mêmes entachées d'incertitudes, n'est certainement pas des plus exactes. Ces différentes sources d'incertitude devraient en toute rigueur être prise en compte dans les modèles et retranscrites dans leurs résultats théoriques.

C'est notamment le cas pour les paramètres photochimiques, illustrant des processus encore très peu contraints théoriquement et/ou expérimentalement aux conditions de température et de pression adaptées à la description de ces environnements extraterrestres, et aux incertitudes desquels les modèles d'atmosphères planétaires, et de Titan en particulier, sont particulièrement sensibles. La suite de ce travail est ainsi consacrée tout particulièrement à l'étude de la propagation des incertitudes spécifiquement portées par les paramètres photochimiques sur l'ensemble des résultats théoriques de ce modèle de l'atmosphère de Titan présenté auparavant. Nos approximations concernant divers processus physiques, qui peuvent sembler grossières au vu des derniers développements, ont été adoptées afin de limiter le nombre de paramètres libres de notre modèle et de pouvoir ainsi dégager spécifiquement l'importance des incertitudes photochimiques dans un tel modèle.

Ces paramètres photochimiques sont toutefois étroitement dépendants les uns des autres, et donnent au système global un caractère fortement non-linéaire. Des études de sensibilité traditionnelles, modifiant chaque paramètre indépendamment des autres, peuvent aider à clarifier le rôle d'un processus dans le système, mais sans quantification précise toutefois. Elles faillissent donc inévitablement à estimer l'incertitude véritablement portée par l'ensemble des résultats théoriques. Pour cette raison, d'autres approches doivent être abordées, telles que les approches de Monte-Carlo, introduites dans la section suivante.

## Bibliographie

- Allen, D., Murdock, T., 1971. Infrared photometry of Saturn, Titan, and the rings. *Icarus* 14 (1), 1–2.
- Blanc, A., 1908. Recherches sur les mobilités des ions dans les gaz. *J. Physique* 7, 825–839.
- Bouchez, 2002. Adaptive optics imaging of a double stellar occultation by Titan. *B. Am. Astron. Soc.* 34, 881.

- Briggs, F., 1974. The radio brightness of Titan. *Icarus* 22 (1), 48–50.
- Brillet, J., Parisot, J.P., Dobrijevic, M., Leflochmoen, E., Toubanc, D., 1996. A three-dimensional simulation of transmitted light through planetary atmospheres using Monte-Carlo methods. *Adv. Space Res.* 17, 223–226.
- Cabane, M., Rannou, P., Chassefiere, E., Israël, G., 1993. Fractal aggregates in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 41 (4), 257–267.
- Cabannes, J., Rocard, Y., 1929. *La diffusion moléculaire de la lumière*. Presses Universitaires de France, Paris.
- Caldwell, J., 1977. Thermal radiation from Titan's atmosphere. Dans : *Planetary satellites*. University of Arizona Press, pp. 438–450.
- Cobos, C., Troe, J., 2003. Prediction of reduced falloff curves for recombination reactions at low temperatures. *Z. Phys. Chem.* 217, 1–14.
- Coustonis, A., Bézard, B., 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustonis, A., Bézard, B., Gautier, D., 1989. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 1. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80 (1), 54–76.
- Coustonis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G., Samuelson, R., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M., 1998. Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* 336 (3), L85–L89.
- Coustonis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H., 2003. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403.
- Danielson, R., Caldwell, J., Larach, D., 1973. An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus* 20 (4), 437–443.
- Dobrijevic, M., 1996. *Étude de la physico-chimie de l'atmosphère de Neptune*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, FRANCE.
- English, M., Lara, L., Lorenz, R., Ratcliff, P., Rodrigo, R., 1996. Ablation and chemistry of meteoric materials in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.* 17, 157–160.
- Feuchtgruber, H., Lellouch, E., de Graauw, T., Bézard, B., Encrenaz, T., Griffin, M., 1997. External supply of oxygen to the giant planets. *Nature* 389, 159–162.
- Flasar, F., et 44 co-auteurs, 2005. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Friedson, A., 1994. Gravity waves in Titan's atmosphere. *Icarus* 109 (1), 40–57.
- Fulchignoni, M., et 42 co-auteurs, 2005. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. *Nature* 438, 785–791.

- Fuller, E., Schettler, P., Giddings, J., 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 58 (5), 19–27.
- Gilbert, R., Luther, K., Troe, J., 1983. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 87, 169–177.
- Gillett, F., 1975. Further observations of the 8-13 micron spectrum of Titan. *Astrophys. J.* 201, L41–L43.
- Gillett, F., Forrest, W., Merrill, K., 1973. 8-13 micron observations of Titan. *Astrophys. J.* 184, L93–L95.
- Griffith, C., Penteado, P., Greathouse, T., Roe, H., Yelle, R., 2005. Observations of Titan's mesosphere. *Astrophys. J.* 629, L57–L60.
- Guez, L., 1997. Modélisation des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Thèse de doctorat, Université Paris - Denis Diderot (Paris XII), Paris, FRANCE.
- Gurwell, M., 2004. Submillimeter observations of Titan : Global measures of stratospheric temperature, CO, HCN, HC<sub>3</sub>N, and the isotopic ratios <sup>12</sup>C/ <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>N/ <sup>15</sup>N. *Astrophys. J.* 616, L7–L10.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 1995. CO on Titan : Evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 117 (2), 375–382.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 2000. CO on Titan : More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 145 (2), 653–656.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1997. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : Retrieval of the vertical profile of HCN and the <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C ratio. *Icarus* 126 (1), 170–182.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1998. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : The vertical profile of carbon monoxide in its stratosphere. *Icarus* 133 (1), 109–133.
- Hinshelwood, C., 1926. On the theory of unimolecular reactions. *Proc. Roy. Soc. London A* 113 (763), 203–233.
- Hinson, D., Tyler, G., 1983. Internal gravity waves in Titan's atmosphere observed by Voyager radio occultation. *Icarus* 54 (2), 337–352.
- Hourdin, F., Talagrand, O., Sadourny, R., Courtin, R., Gautier, D., McKay, C., 1995. Numerical simulation of the general circulation of the atmosphere of Titan. *Icarus* 117 (2), 358–374.
- Hubbard, W., Hunten, D., Reitsema, H., Brosch, N., Nevo, Y., Carreira, E., Rossi, F., Wasserman, L., 1990. Results for Titan's atmosphere from its occultation of 28 Sagittarii. *Nature* 343, 353–355.
- Hunten, D., 1975. Vertical transport in atmospheres. Dans : McCormac, B. (Éd.), *Atmospheres*

- of Earth and the planets. Vol. ASSL 51. pp. 59–72.
- Isaksen, I., Midtbo, K., Sunde, J., Crutzen, P., 1977. A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates. *Geophys. Norv.* 31 (4-6), 11–26.
- Jaffe, W., Caldwell, J., Owen, T., 1979. The brightness temperature of Titan at 6 centimeters from the Very Large Array. *Astrophys. J.* 232, L75–L76.
- Kazeminejad, B., Lammer, H., Coustenis, A., Witasse, O., Fischer, G., Schwingenschuh, K., Ball, A., Rucker, H., 2005. Temperature variations in Titan's upper atmosphere : Impact on Cassini-Huygens. *Ann. Geophys.* 23, 1183–1189.
- Lara, L., Banaszkiwicz, M., Rodrigo, R., Lopez-Moreno, J., 2002. The CH<sub>4</sub> density in the upper atmosphere of Titan. *Icarus* 158 (1), 191–198.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Lara, L., Lellouch, E., Shematovich, V., 1999. Titan's atmospheric haze : the case for HCN incorporation. *Astron. Astrophys.* 341 (1), 312–317.
- Lellouch, E., Coustenis, A., Gautier, D., Raulin, F., Dubouloz, N., Frère, C., 1989. Titan's atmosphere and hypothesized ocean - A reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7-micron data. *Icarus* 79 (2), 328–349.
- Lellouch, E., Coustenis, A., Sebag, B., Cuby, J., Lopez-Valverde, M., Schmitt, B., Fouchet, T., Crovisier, J., 2003. Titan's 5  $\mu$ m window : Observations with the Very Large Telescope. *Icarus* 162 (1), 125–142.
- Lellouch, E., Hunten, D., 1987. Titan atmosphere engineering model eslab 87/199. *Rapp. tech.*, Space Science Department of ESA, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands.
- Lellouch, E., Hunten, D., Kockarts, G., Coustenis, A., 1990. Titan's thermosphere profile. *Icarus* 83, 308–324.
- Lindal, G., Wood, G., Hotz, H., Sweetnam, D., Eshleman, V., Tyler, G., 1983. The atmosphere of Titan - An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. *Icarus* 53 (2), 348–363.
- Lindemann, F., Arrhenius, S., Langmuir, I., Dhar, N., Perrin, J., Lewis, W., 1922. Discussion on the radiation theory of chemical action. *Trans. Faraday Soc.* 17, 598–606.
- Lindzen, R., 1971. Tides and gravity waves in the upper atmosphere. Dans : Fiocco, G. (Éd.), *Mesospheric models and related experiments*. Vol. ASSL 25. pp. 122–130.
- López-Valverde, M., Lellouch, E., Coustenis, A., 2005. Carbon monoxide fluorescence from Titan's atmosphere. *Icarus* 175 (2), 503–521.
- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., Moreno, R., 2002. New heterodyne observations of Titan : Vertical distributions of nitriles HCN, HC<sub>3</sub>N; CH<sub>3</sub>CN and the isotopic ratio <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N in its

- atmosphere. *Icarus* 158 (2), 532–544.
- McKay, C., Pollack, J., Courtin, R., 1989. The thermal structure of Titan's atmosphere. *Icarus* 80 (1), 23–53.
- Moses, J., Allen, M., Yung, Y., 1992. Hydrocarbon nucleation and aerosol formation in Neptune's atmosphere. *Icarus* 99 (2), 318–346.
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000. Photochemistry of Saturn's atmosphere - I. Hydrocarbon chemistry and comparisons with ISO observations. *Icarus* 143 (2), 244–298.
- Muhleman, D., Berge, G., Clancy, R., 1984. Microwave measurements of carbon monoxide on Titan. *Science* 223, 393–396.
- Noll, K., Geballe, T., Knacke, R., Pendleton, Y., 1996. Titan's 5  $\mu\text{m}$  spectral window : Carbon monoxide and the albedo of the surface. *Icarus* 124 (2), 625–631.
- Nougier, J.P., 1987. Méthodes de calcul numérique. 3<sup>ème</sup> édition. Masson, Paris.
- Pelletier, F., Antreasian, P., Bordi, J., Criddle, K., Ionasescu, R., Jacobson, R., Mackenzie, R., Parcher, D., Stauch, J., 2006. Atmospheric drag model for Cassini orbit determination during low altitude Titan flybys. Dans : 16<sup>th</sup> AAS/AIAA Space Flight Mechanics Conference. Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, CA, USA, pp. AAS 06–141.
- Pollack, J., 1973. Greenhouse models of the atmosphere of Titan. *Icarus* 19 (1), 43–58.
- Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., Flannery, B., 1992. Numerical recipes in Fortran. The art of scientific computing. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Rannou, P., Hourdin, F., McKay, C., 2002. A wind origin for Titan's haze structure. *Nature* 418, 853–856.
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., 1988. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, New-York.
- Sagan, C., Thompson, W., 1984. Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* 59 (2), 133–161.
- Samuelson, R., Maguire, W., Hanel, R., Kunde, V., Jennings, D., Yung, Y., Aikin, A., 1983. CO<sub>2</sub> on Titan. *J. Geophys. Res. - Space* 88 (NA11), 8709–8715.
- Samuelson, R., Nath, N., Borysow, A., 1997. Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere. *Planet. Space Sci.* 45 (8), 959–980.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Moortgat, G., Wine, P., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., Huie, R., Orkin, V., 2006. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 15. JPL Publication 06-22, 1–522.
- Selsis, F., 2000. Modèle d'évolution physico-chimique des atmosphères de planètes telluriques.



- Application à l'atmosphère primitive terrestre et aux planètes extrasolaires. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, FRANCE.
- Shemansky, D., Stewart, A., West, R., Esposito, L., Hallett, J., Liu, X., 2005. The Cassini UVIS stellar probe of the Titan's atmosphere. *Science* 308 (5724), 978–982.
- Sicardy, B., et 23 co-auteurs, 1999. The structure of Titan's stratosphere from the 28 Sgr occultation. *Icarus* 142 (2), 357–390.
- Smith, F., Smith, C., 1972. Numerical evaluation of Chapman's grazing incidence integral  $\text{Ch}(x, \chi)$ . *J. Geophys. Res.* 77 (19), 39592–39597.
- Smith, G., Hunten, D., 1990. Study of planetary atmospheres by absorptive occultations. *Rev. Geophys.* 28, 117–143.
- Smith, G., Strobel, D., Broadfoot, A., Sandel, B., Shemansky, D., Holberg, J., 1982. Titan's upper atmosphere. Composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J. Geophys. Res.* 87, 1351–1359.
- Steiner, G., Bauer, S., 1990. Molecular and eddy diffusion in the atmosphere of Titan. *Ann. Geophys.* 8, 473–476.
- Strobel, D., Summers, M., Zhu, X., 1992. Titan's upper atmosphere : Structure and ultraviolet emissions. *Icarus* 100 (2), 512–526.
- Strutt (Lord Rayleigh), J., 1871. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philos. Mag.* 41, 107–120, 274–279.
- Summers, M., Strobel, D., 1989. Photochemistry of the atmosphere of Uranus. *Astrophys. J.* 346, 495–508.
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gerard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85 (1), 43–57.
- Tokano, T., Neubauer, F., Laube, M., McKay, C., 1999. Seasonal variation of Titan's atmospheric structure simulated by a general circulation model. *Planet. Space Sci.* 47 (3/4), 493–520.
- Toon, O., McKay, C., Griffith, C., Turco, R., 1992. A physical model of Titan's aerosols. *Icarus* 95 (1), 24–53.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113 (1), 2–26.
- Tracadas, P., Hammel, H., Thomas-Osip, J., Elliot, J., Olkin, C., 2001. Probing Titan's atmosphere with the 1995 August stellar occultation. *Icarus* 153 (2), 285–294.
- Troe, J., 1979. Predictive possibilities of unimolecular rate theory. *J. Phys. Chem.* 83, 114–126.
- Troe, J., 1983. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. I. Strong collision rate constants. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 87, 161–169.
- Vervack, R., Sandel, B., Strobel, D., 2004. New perspectives on Titan's upper atmosphere from

- a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus* 170 (1), 91–112.
- Waite, J., et 21 co-auteurs, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.
- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Yelle, R., 1991. Non-LTE models of Titan's upper atmosphere. *Astrophys. J.* 383, 380–400.
- Yelle, R., Borggren, N., de La Haye, V., Kasprzak, W., Niemann, H., Müller-Wodarg, I., Waite, J., 2006. The vertical structure of Titan's upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus* 182 (2), 567–576.
- Yelle, R., Strobel, D., Lellouch, E., Gautier, D., 1997. Engineering models for Titan's atmosphere. Dans : Wilson, A. (Éd.), *Huyghens : Science, payload and mission*. Vol. ESA SP-1177. ESA Publications Division, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, pp. 243–256.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.



## Chapitre 3

# Monte-Carlo et propagation d'incertitudes

Les progrès réguliers des outils informatiques et de modélisation permettent aujourd'hui de simuler des systèmes complexes, associant de plus en plus de phénomènes physiques couplés et faisant intervenir des échelles caractéristiques variées. Ces progrès s'accompagnent de la nécessité de fournir une information de plus en plus précise sur le système à simuler (propriétés physiques du milieu, paramètres d'entrée de la modélisation,...). Dans de nombreux cas, une caractérisation statistique du système se révèle parfois plus adaptée, soit en raison d'une nature intrinsèquement stochastique, soit du fait d'une méconnaissance du système réel ou de difficultés expérimentales dans la mesure et/ou l'estimation des paramètres nécessaires à la modélisation. Pour ces situations, il est souhaitable de caractériser statistiquement (moyennes, déviations standards, fonctions de densité de probabilité, ...) l'incertitude sur les prédictions théoriques, connaissant les distributions statistiques des diverses données du problème, elles-mêmes sujettes à des incertitudes. Les objectifs de la propagation et de la quantification de l'impact des incertitudes lors d'une simulation sont, entre autres, de fournir des barres d'erreur numériques facilitant la comparaison avec des observations et des déterminations expérimentales et ainsi de mieux juger de la qualité des modèles physiques employés ; d'identifier les paramètres incertains ayant le plus grand impact sur la simulation et devant donc être mesurés ou contrôlés avec le plus de précision ; de mener une analyse de sureté (probabilité de dépassement de valeurs critiques) et de jauger du degré de confiance que l'on peut accorder aux calculs, lors de la prises de décisions de conception par exemple.

### 3.1 La méthode de Monte-Carlo : théorie et applications

#### 3.1.1 Généralités

Les algorithmes regroupés sous le terme générique de *méthode de Monte-Carlo* sont des approches statistiques simulant le comportement de divers systèmes physiques et mathématiques. Originellement introduite lors du projet Manhattan au début des années 1940, cette désignation trouve sa signification dans l'utilisation des nombres aléatoires, en référence aux casinos situés dans la principauté du même nom. Cette méthode se distingue en effet des autres approches numériques conventionnelles par son caractère stochastique non-déterministe, adapté notamment à l'évaluation de la propagation et de la quantification de l'impact des incertitudes inhérentes aux données d'entrée utilisées lors de la simulation d'un système aux nombreuses variables étroitement couplées.

L'étape essentielle dans l'application d'une méthode de Monte-Carlo à une telle étude probabiliste de propagation des incertitudes est de concevoir la ou les distributions statistiques associée(s) à l'espace des paramètres d'entrée (Helton (2005)). Ce procédé consiste à construire une représentation probabiliste de l'état de nos connaissances sur ces paramètres, en prenant en compte toutes les informations disponibles. Ainsi ces distributions statistiques, estimées à partir des déterminations expérimentales et/ou théoriques des différents paramètres ou famille de paramètres qu'elles illustrent, doivent représenter à la fois la meilleure estimation de ces paramètres dans le cadre des conditions du problème ainsi qu'une évaluation de l'incertitude globale attachée à ces estimations de référence, en tenant compte non seulement de l'imprécision propre à chaque détermination mais aussi de leur disparité. L'objectif de l'approche de Monte-Carlo est alors de simuler le système physico-chimique considéré, y compris ses incertitudes, par un échantillonnage aléatoire de paramètres à partir de ces distributions statistiques.

La distribution normale, dite distribution gaussienne, est le plus souvent considérée pour décrire les variations aléatoires survenant dans les jeux de données de nombreuses disciplines scientifiques. Sa forme en cloche bien connue peut être aisément caractérisée et décrite par deux valeurs : la moyenne arithmétique  $\mu$  ainsi que l'écart-type arithmétique  $\sigma$  de la distribution. La notation  $X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$  indique que la variable aléatoire  $X$  suit alors une telle distribution normale. La probabilité de trouver la variable  $X$  dans un intervalle  $[x; x + dx]$  est alors égale à :

$$P(x < X < x + dx) = f_N(x; \mu, \sigma^2)dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx \quad (3.1)$$

où  $f_N(x; \mu, \sigma^2)$  est la fonction de densité de probabilité associée à la distribution  $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ , qui représente jusqu'à quel point cette valeur est plausible.

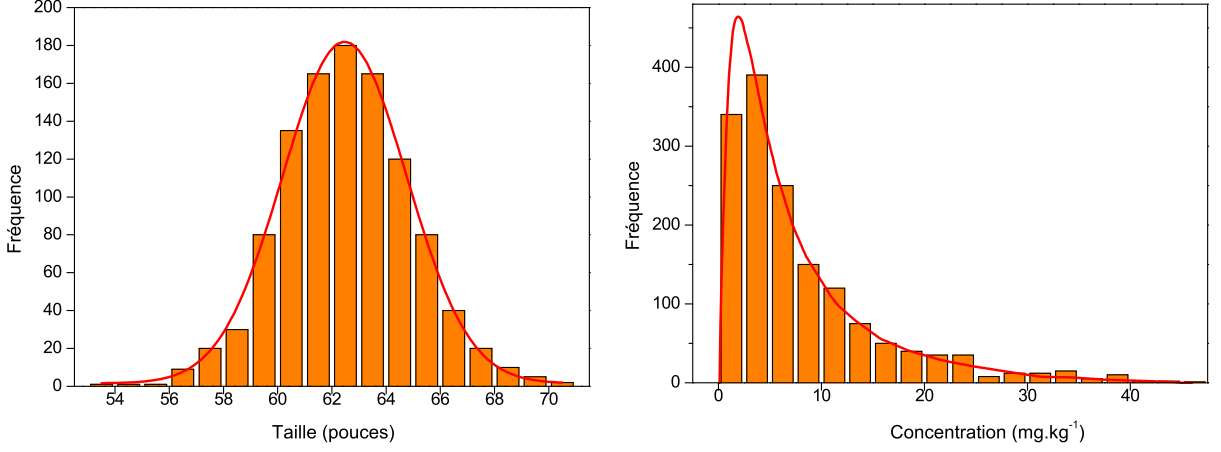


FIG. 3.1: Exemples de distributions normale et log-normale. Alors que la distribution en taille de 1052 femmes américaines adopte une distribution normale ( $p = 0.75^1$ ), la quantité d'hydroxyméthylfurfurol (HMF) contenue dans 1573 échantillons de miel est représentée non pas par une distribution normale ( $p = 0.00$ ) mais par une distribution log-normale ( $p = 0.41$ ). De façon intéressante, la distribution en taille des femmes vérifie en outre une distribution log-normale ( $p = 0.74$ ) (Limpert et al. (2001)).

Cependant, de nombreuses mesures présentent des distributions plus ou moins asymétriques. C'est tout particulièrement le cas lorsque ces distributions présentent des valeurs moyennes basses conjuguées à des écarts-types élevées, alors que les valeurs considérées ne peuvent en aucun cas être négatives. De telles distributions sont souvent étroitement représentées par une distribution log-normale (Aitchison et Brown (1957)). Une distribution log-normale de moyenne géométrique  $\mu$  et d'écart-type géométrique  $\sigma$ , notée alors  $\text{Log-}\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ , est définie par une fonction de densité de probabilité  $f_L(x; \mu, \sigma^2)$  telle que :

$$f_L(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\log_{10} x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.2)$$

Nous pouvons alors observer que :

$$f_L(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x} f_N(\log_{10} x; \mu, \sigma^2) \quad (3.3)$$

<sup>1</sup>Le paramètre  $p$  est la probabilité pour que les différences constatées entre les observations et la distribution statistique considérée soient dûes aux fluctuations du hasard uniquement. Le niveau standard habituellement utilisé pour justifier de la pertinence statistique d'une distribution est 0.05. Ainsi, pour un paramètre  $p > 0.05$ , la distribution considérée est pertinente statistiquement alors que pour  $p < 0.05$ , elle ne l'est pas.

autrement dit, qu'une variable  $X$  suit une distribution log-normale  $\text{Log-}\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$  lorsque la variable associée  $\log_{10} X$  suit une distribution normale  $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ .

Des exemples de distributions normales et log-normales dans divers domaines scientifiques sont présentés sur la figure 3.1 ou plus amplement dans la revue (Limpert et al. (2001)) dont ils sont tirés. Notons que certaines distributions peuvent tout à fait suivre à la fois une loi normale et une loi log-normale.

La distribution log-normale est généralement considérée comme appropriée pour des analyses de propagation d'incertitudes sur les réactions photochimiques (Stewart et Thompson (1996); Dobrijevic et Parisot (1998); Turányi et al. (2002); Dobrijevic et al. (2003); Vasyunin et al. (2004); Wakelam et al. (2005, 2006)). Ces travaux, ainsi que différents rapports d'expertise critique faisant la revue de paramètres photochimiques et de leurs incertitudes attachées (Stewart et Thompson (1996); Atkinson et al. (2004); Sander et al. (2006), peinent cependant à expliciter pleinement les raisons de ce choix, qui peut sembler alors arbitraire. Il trouve en fait sa justification sur des bases purement statistiques. Premièrement, l'adoption d'une distribution log-normale assure la positivité des paramètres tirés aléatoirement, contrairement à l'adoption d'une distribution normale. Deuxièmement, le théorème de la limite centrale prédit que le produit de paramètres indépendants de distribution aléatoire converge vers une distribution log-normale (Cowan (1998)). Les divers paramètres photochimiques inclus dans notre modèle, dont les formules font intervenir de telles opérations mathématiques, remplissent ces conditions.

Avant chaque simulation de notre étude de Monte-Carlo, les valeurs de tous les paramètres sont définies aléatoirement à partir de leurs propres fonctions de densité de probabilité  $\text{Log-}\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ , et donc selon leurs propres valeurs  $\mu$  et  $\sigma$ . Chaque simulation utilise par conséquent un ensemble différent de paramètres photochimiques, dont les valeurs sont définies par l'expression :

$$\log_{10} P_i = \log_{10} \mu_i + \epsilon \sigma_i \quad (3.4)$$

où  $\epsilon$  est un nombre aléatoire suivant une distribution normale réduite  $\mathcal{N}(0, 1)$ , c'est-à-dire de valeur moyenne nulle et d'écart type unité. Dans ce cas, l'ensemble des valeurs des paramètres  $P_i$  tirées aléatoirement retrouve bien, après, un nombre suffisant de tirages, une distribution log-normale  $\text{Log-}\mathcal{N}(\mu_i, \sigma_i^2)$ , de valeur moyenne  $\mu_i$  et d'écart type  $\sigma_i$ .

Ce nombre aléatoire  $\epsilon$  peut être généré en utilisant une transformation de type Box-Muller (Press et al. (1992)) ; en considérant une paire de deux nombres indépendants  $x_1$  et  $x_2$  distribués

aléatoirement sur  $[-1, 1]$  et vérifiant  $0 < x_1^2 + x_2^2 \leq 1$ , les nombres définis par :

$$y_1 = x_1 \sqrt{\frac{-2 \log(x_1^2 + x_2^2)}{x_1^2 + x_2^2}}$$

$$y_2 = x_2 \sqrt{\frac{-2 \log(x_1^2 + x_2^2)}{x_1^2 + x_2^2}}$$

suivent la loi normale réduite  $\mathcal{N}(0, 1)$ .

La valeur préférée  $P_{0i}$ , dite "nominale", d'un paramètre photochimique  $P_i$  est définie par le maximum de sa fonction de densité de probabilité, autrement dit dans le cas d'une distribution log-normale, par la moyenne géométrique  $\mu_i$  de sa distribution. C'est l'approche généralement employée dans les analyses de propagation d'incertitudes sur les réactions photochimiques (Stewart et Thompson (1996); Dobrijevic et Parisot (1998); Turányi et al. (2002); Dobrijevic et al. (2003); Vasyunin et al. (2004); Wakelam et al. (2005, 2006)), que nous avons choisie pour suivre plus facilement les recommandations critiques disponibles dans la littérature (Atkinson et al. (2004); Baulch et al. (2005); Sander et al. (2006)) mais également pour nous permettre de construire un ensemble de paramètres photochimiques nominaux afin d'utiliser notre modèle photochimique 1D, dit alors "modèle nominal", sans incertitudes. D'autres approches existent toutefois, notamment l'utilisation d'une distribution reflétant l'absence d'une valeur préférée au sein d'un intervalle défini par des valeurs limites  $P_i^{min}$  et  $P_i^{max}$ ; toutes les valeurs  $P_i$  tirées aléatoirement dans l'intervalle sont pareillement plausibles (Carrasco et al. (2006)).

Quant à l'écart-type géométrique  $\sigma_i$  de la distribution log-normale du paramètre photochimique  $P_i$ , on peut poser  $\sigma_i = \log_{10} F_i^2$ , où  $F_i$  est son facteur d'incertitude.

$$\log_{10} P_i = \log_{10} P_{0i} + \epsilon \log_{10} F_i \quad (3.5)$$

Dans le cas de réactions chimiques, les variables  $P_i$  et  $F_i$  se réfèrent respectivement aux constantes de vitesse  $k_i$  et aux incertitudes purement chimiques  $F_k$ ; dans le cas de photodissociations, les variables  $P_i$  et  $F_i$  se rapportent respectivement aux constantes de photolyse  $J_i$  et aux

---

<sup>2</sup>La définition de  $F_i$  fluctue selon les références (Turányi et al. (2002); Dobrijevic et al. (2003); Atkinson et al. (2004); Baulch et al. (2005)) dans lesquelles  $\log_{10} F_i$  peut adopter des valeurs variant entre  $\sigma$  et  $3\sigma$ . Dans ce travail, nous suivons les recommandations de Baulch et al. (2005) selon lesquelles  $[P_{0i}/F_i, P_{0i}F_i]$  représente un intervalle de confiance à 68.3 %, c'est-à-dire que  $\log_{10} F_i = \sigma_i$ .



incertitudes spécifiques aux photodissociations  $F_J$  :

$$\log_{10} k_i = \log_{10} k_{0i} + \epsilon \log_{10} F_{k_i} \quad (3.6)$$

$$\log_{10} J_i = \log_{10} J_{0i} + \epsilon \log_{10} F_{J_i} \quad (3.7)$$

Les valeurs nominales et les facteurs d'incertitude associés aux constantes des réactions thermiques et des photodissociations sont normalement évalués par les expérimentateurs eux-mêmes. Ces paramètres sont alors déterminés dans une gamme de température et de pression qui est souvent fort peu représentative des conditions de l'atmosphère de Titan ( $T = 71 - 175$  K,  $P < 0.2$  Torr et  $N_2$  comme gaz porteur). L'extrapolation de ces paramètres à ces conditions de température et de pression est ainsi une autre source d'incertitude. Baulch et al. (2005) signalent ainsi que leur estimation est une tâche très difficile, encore sujette à nombre d'approximations, de mauvaises évaluations et d'inconnues.

### 3.1.2 Vitesse limite et théorie des collisions

Dans le cas des tirages aléatoires proposés dans de telles études de Monte-Carlo, certaines constantes de vitesse de réaction nominales  $k_{0i}$  et leurs facteurs d'incertitude associés  $F_{k_i}$  peuvent être si élevées - notamment à basse température - que les nouvelles constantes de vitesse perturbées  $k_i$  soient très importantes et les réactions associées extrêmement rapides. Permettre ceci reviendrait à placer trop d'importance statistique sur ces constantes de vitesse extrêmes (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur plus élevées que leurs homologues) et mettrait inévitablement à jour les imperfections les plus grossières du schéma chimique au lieu de traiter de façon satisfaisante ses non-linéarités. Nous avons contourné ce problème en estimant que la valeur d'une constante de vitesse était limitée par la vitesse de diffusion des réactifs dans le milieu atmosphérique considéré (Smith (1999)).

La constante de cette vitesse de diffusion  $k_D$ , encore appelée constante de vitesse de rencontre, dans le cas de deux particules A et B, est définie par l'expression :

$$k_D = 4\pi N (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad (3.8)$$

où  $D_A$  et  $D_B$  sont les coefficients de diffusion de A et de B dans le milieu considéré,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $r_A$  et  $r_B$  les rayons respectifs des particules A et B. Expérimentalement, on peut vérifier la validité de cette loi. Bien que l'accord entre les valeurs observées et mesurées ne soit pas parfait, il est cependant suffisant pour vérifier la validité de l'approche.

L'équation 3.8 peut être simplifiée en tenant compte de l'équation de Stokes-Einstein reliant

la diffusion d'une sphère à la viscosité  $\eta$  du milieu :

$$D_A \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta r_A} \quad \text{et} \quad D_B \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta r_B} \quad (3.9)$$

Alors :

$$\begin{aligned} k_D &= 4\pi N (r_A + r_B) \left( \frac{k_B T}{6\pi\eta r_A} + \frac{k_B T}{6\pi\eta r_B} \right) \\ &= \frac{2k_B T (r_A + r_B)^2}{3\eta r_A r_B} \\ &= \frac{2k_B T}{3\eta} \left( 2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

En posant  $r_A/r_B \approx 1 + a$  et  $r_B/r_A \approx 1 - a$  :

$$\left( 2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \approx 2 + (1 + a) + (1 - a) = 4 \quad (3.11)$$

D'où, dans le cas où  $A \neq B$ , non-ioniques :

$$k_D \approx \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (3.12)$$

Ce qui donne finalement :

$$k_D = \frac{8k_B T}{3\eta} 10^6 \quad \text{en cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.13)$$

La vitesse de diffusion d'un gaz dépend simplement de la viscosité  $\eta$  du milieu, qui s'exprime comme :

$$\eta = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3} \quad (3.14)$$

où  $\rho$  est la densité moléculaire,  $\lambda$  le libre parcours moyen, et  $\bar{v}$  est la vitesse moléculaire moyenne.

La théorie cinétique des gaz donne :

$$\rho = nm = \frac{Pm}{k_B T} \quad \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi P r^2} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (3.15)$$

D'où :

$$\eta = \frac{1}{3\sigma\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8mk_B T}{\pi}} = \frac{1}{3\sigma} \sqrt{\frac{8\mu k_B T}{\pi}} \quad (3.16)$$

où  $\sigma$  est la section efficace de collision entre les deux espèces gazeuses et  $\mu = m/2$  la masse réduite

du système. Finalement :

$$k_D = \sigma \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \times 10^6 \quad \text{en cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.17)$$

Face à un système chimique contenant 125 espèces chimiques dont les différentes paramètres introduits ci-dessus ne sont éventuellement pas des plus faciles à trouver, nous avons choisi de simplifier davantage cette expression en considérant que la vitesse de toute réaction bimoléculaire était limitée par la vitesse de diffusion des réactifs dans l'atmosphère de Titan, composée majoritairement d'azote moléculaire  $\text{N}_2$ . C'est pourquoi l'expression dérivée ci-dessous et ses paramètres associés (section efficace de collision  $\sigma$ , vitesse moléculaire moyenne  $\bar{v}$  et libre parcours moyen  $\lambda$ ) ont été appliqués à l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  ( $m = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{molécule}^{-1}$  et  $\sigma = 4,25 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  (Reid et al. (1988))).

La valeur limite de la constante de vitesse devient alors :

$$k_D = 5,19 \cdot 10^{-11} \sqrt{T} \quad \text{en cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.18)$$

La théorie des collisions est quant à elle basée sur le concept que les espèces moléculaires se comportent comme des sphères dures. Lors d'une collision entre celles-ci, une réaction chimique est alors susceptible d'avoir lieu. La théorie des collisions est principalement utilisée pour évaluer l'efficacité d'une telle réaction (Finlayson-Pitts et Pitts (1999)) ; ce modèle grossier des sphères dures n'est alors approprié qu'à des fins de comparaison et ne devrait pas en tout état de cause être utilisé à des fins quantitatives. La théorie cinétique des gaz prédit une expression de la valeur limite de cette vitesse de réaction chimique légèrement différente de la notre, à un facteur  $\pi$  près (Finlayson-Pitts et Pitts (1999), p.140) :

$$k_D = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \times 10^6 \quad \text{en cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.19)$$

Dans la mesure où ces deux expressions donnent des valeurs limites de vitesse de réaction du même ordre de grandeur ( $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), nous avons appliqué le critère diffusif décrit précédemment au calcul approximatif d'une valeur maximale arbitraire des constantes de vitesse  $k_D$ . Il convient alors de vérifier que la valeur de toute constante de vitesse obtenue après nos tirages aléatoires de type Monte-Carlo n'est pas supérieure à sa valeur maximale, estimée par cette vitesse de diffusion  $k_D$ .

### 3.1.3 Applications atmosphériques

La méthode utilisée pour notre analyse de propagation d'incertitudes photochimiques est similaire à la méthode développée initialement par Stolarski et al. (1978), concernant la variabilité des résultats d'un modèle de la stratosphère terrestre engendrée par les incertitudes sur les paramètres photochimiques. Un modèle 1D, couvrant les altitudes de 15 à 60 km, y a été développé afin de calculer la diminution de l'abondance d'ozone  $O_3$  provoquée par ses réactions avec les espèces chlorées. Les incertitudes dans les profils verticaux de concentration ont été déterminées par une telle approche de Monte-Carlo, appliquée aux constantes de vitesses des 55 réactions thermiques considérées. Stolarski et al. (1978) ont pu alors déterminer que la chimie de l'ozone était dominée dans leur modèle par une dizaine de réactions, dont les constantes de vitesse étaient assez bien connues. Des incertitudes de quelques dizaines de pour cents étaient néanmoins trouvées sur les profils de concentration de plusieurs composés. Les calculs de Stolarski et al. (1978) demeurent cependant une estimation des limites inférieures des incertitudes globales de leur système, puisque les incertitudes spécifiquement attachées aux paramètres de photodissociation n'y étaient pas pris en compte.

Une approche équivalente a été adoptée afin d'évaluer les incertitudes présentes dans un modèle de la troposphère terrestre (Thompson et Stewart (1991)). Cette étude a été limitée encore aux variations des constantes de vitesse de 72 réactions thermiques par l'application de la méthode de Monte-Carlo, afin de déterminer les barres d'erreur des concentrations des composés traces. Des écarts-types de 20% à 90% ont pu être trouvés, selon le composé et la région de la troposphère étudiée. Des corrélations entre certaines espèces ont pu être mises en évidence, mais la déduction des importances relatives des processus photochimiques restait très difficile. Cette étude a été depuis élargie afin de tenir compte des dépendances en température des incertitudes sur les constantes de vitesse (Stewart et Thompson (1996)); les incertitudes calculées sur les concentrations apparaissant naturellement plus importantes à basse température, en dehors de la gamme de température de leurs déterminations expérimentales classiques.

Ces études ont pu montrer que les résultats d'un modèle photochimique ne sont toujours très pas bien définis. Bien que la chimie de l'atmosphère terrestre soit beaucoup étudiée, ce qui a l'avantage d'abaisser fortement les incertitudes expérimentales et/ou théoriques sur les constantes de vitesse des réactions thermiques prépondérantes, les barres d'erreur des résultats théoriques restent toutefois assez larges. Si de telles incertitudes subsistent encore dans les modèles photochimiques de l'atmosphère terrestre, il est tentant d'extrapoler leur importance dans les modèles de l'atmosphère de Titan, dont les conditions diffèrent fortement des conditions d'étude de type terrestre. Les études expérimentales de réactions d'intérêt pour l'atmosphère de Titan sont en effet souvent difficiles à effectuer, ceci étant dû à la nature exotique des composés y

étant impliqués et des conditions de température et de pression extrêmes de cet environnement. Par conséquent, les incertitudes des paramètres photochimiques dans un modèle de l'atmosphère de Titan doivent être plus importantes que dans le cas d'un modèle de l'atmosphère terrestre. De fait, ceci doit également être vrai pour la plupart des atmosphères planétaires extraterrestres.

De telles analyses d'incertitudes chimiques ont d'ailleurs été depuis peu appliquées également à l'étude des atmosphères planétaires et au milieu interstellaire. Dobrijevic et Parisot (1998) étudièrent l'impact des incertitudes sur la chimie des hydrocarbures dans un modèle de la stratosphère de Neptune. Leurs simulations adimensionnelles calculaient l'évolution d'un échantillon irradié de méthane  $\text{CH}_4$  et d'hydrogène  $\text{H}_2$ , à une pression de  $10^{-3}$  mbar et à une température de 190 K. Ce système chimique, à priori plus complexe que celui de la stratosphère terrestre, contenait 189 réactions (réactions thermiques + photodissociations) et prenait en compte leurs imprécisions cinétiques. Les trois scénarii testés, correspondants à différents niveaux d'incertitude, supposés identiques, sur les photodissociations, permirent de montrer que l'incertitude totale des résultats théoriques repose non seulement sur les imprécisions des constantes de vitesses des réactions thermiques, mais également sur celles des processus de photolyse. Restreint pourtant à des approximations 0D, ce travail n'en permit pas moins de souligner pour la première fois le manque de contraintes sur la chimie des hydrocarbures dans les atmosphères planétaires, avec des écarts-types sur leurs concentrations calculées de l'ordre de 100% pour les composés les plus simples, et jusqu'à 2000 % pour quelques composés plus lourds. Dobrijevic et al. (2003) étendirent de façon plus représentative ces études préliminaires à l'impact des incertitudes sur la chimie des hydrocarbures dans un modèle de la stratosphère de Saturne. Ce modèle incluait en effet les influences de la variation de température avec l'altitude, du transfert radiatif ainsi que des processus de transport vertical, supposés accentuer et propager les incertitudes obtenues dans des conditions strictement adimensionnelles. Les incertitudes calculées par Dobrijevic et al. (2003) étaient alors si importantes qu'ils purent évaluer pour la première fois le degré de contrainte avec lequel divers paramètres physico-chimiques étaient susceptibles d'être déduits de la comparaison entre les résultats théoriques et les observations disponibles. En particulier, Dobrijevic et al. (2003) montrèrent que ces incertitudes sur les abondances calculées entraînaient une grande incertitude sur le profil vertical du coefficient de diffusion turbulente dans la basse atmosphère de Saturne.

Vasyunin et al. (2004), Wakelam et al. (2005) et Wakelam et al. (2006) appliquèrent récemment des analyses similaires de propagation d'incertitudes chimiques à l'environnement interstellaire des nuages moléculaires denses et diffus, toujours dans l'optique de caractériser le degré de

confiance à accorder aux comparaisons entre les descriptions théoriques et les observations disponibles, tester ainsi la validité et la représentativité de différentes hypothèses physico-chimiques et souligner éventuellement les paramètres prépondérants à considérer pour les assurer.

## 3.2 Étude préliminaire : Sensibilité aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'une telle analyse de propagation d'incertitudes appliquée à un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan. Restreinte à des approximations 0D<sup>3</sup> et aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures d'une manière analogue au traitement de Dobrijevic et Parisot (1998), cette étude préliminaire a eu pour objectif de tester l'approche de Monte-Carlo mise au point par Nicholas Smith lors de sa propre thèse au LISA (Smith (1999)) sur un schéma de la chimie des hydrocarbures actualisé depuis lors.

Nous avons ainsi considéré dans ce travail la même approche que celle de (Smith (1999)) : nous avons calculé les profils d'abondance des hydrocarbures dans l'atmosphère de Titan à l'aide d'un modèle unidimensionnel 1D, à partir duquel nous avons modélisé des altitudes spécifiques avec un modèle adimensionnel 0D. Une approche de Monte-Carlo identique à celle présentée précédemment a ensuite été adoptée pour introduire les incertitudes expérimentales attachées aux paramètres photochimiques et estimer leur répercussions sur les abondances des hydrocarbures à ces différentes altitudes. C'est pourquoi nous ferons référence à ce modèle désormais par le terme de modélisation « pseudo-1D ».

---

<sup>3</sup>Un modèle 0D revient à intégrer verticalement un modèle 1D et à s'affranchir ainsi de tout phénomène de transport vertical, ici au sein de différentes boîtes verticales d'altitude, et donc de température, de pression et de composition, différentes.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Advances in Space Research 36 (2005) 268–273

ADVANCES IN  
SPACE  
RESEARCH  
(a COSPAR publication)[www.elsevier.com/locate/asr](http://www.elsevier.com/locate/asr)

## Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan

E. Hébrard \*, Y. Bénilan, F. Raulin

*LISA, UMR-CNRS, Université Paris 12, Paris 7, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

Received 13 October 2004; received in revised form 23 March 2005; accepted 23 March 2005

### Abstract

Imprecision carried by the different kinetic parameters included in photochemical models of planetary atmospheres can introduce significant uncertainties in computed mole fractions of chemical species. This imprecision is supposed to be contributing mostly to the inconsistencies between observations and computed predictions. We built a 1D photochemical model with an up to date neutral chemistry to investigate the significance of these uncertainties on the modeling of hydrocarbon photochemistry of Titan's atmosphere. Monte-Carlo calculations performed on nominal abundances at different altitudes are used to introduce random uncertainty in photochemical rate coefficients and to estimate the uncertainties on the computed hydrocarbon profiles. Implications for further 1D photochemical modeling results are discussed.

© 2005 COSPAR. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Titan; Photochemistry; Atmospheric composition; Monte-Carlo calculations

### 1. Introduction

Photochemistry of Titan's atmosphere has been attracting in recent years a considerable attention explained by the manifold importance of its most abundant minor constituent and most important photochemically active species, the methane CH<sub>4</sub>. Driven by its photodissociation at Lyman  $\alpha$  generating highly reactive radical species associated to a dense background N<sub>2</sub> atmosphere, a complex and multiphasic organic chemistry is indeed flourishing, possibly even reminding of our prebiotic Earth's environment (Raulin et al., 1998).

Numerous photochemical models of Titan's atmosphere have been dedicated to the description of its photochemistry by investigating chemical species distributions in its atmosphere (Yung et al., 1984; Toublanc et al., 1995; Lara et al., 1996; Lebonnois et al.,

2001; Wilson and Atreya, 2004). Despite the number of these investigations, theoretical models have been unable to simultaneously fit the various observations. These inconsistencies between theoretical predictions and observations may be notably due to experimental inaccuracies in photochemical rate coefficients determination since their subsequent inclusion in chemical schemes leads eventually to uncertainties in computed species concentrations.

Early inquiries on this issue were devoted to the Earth's atmosphere (Stolarski et al., 1978; Thompson and Stewart, 1991; Stewart and Thompson, 1996) or to hydrocarbon chemistry in Neptune's atmosphere (Dobrijevic and Parisot, 1998) and Saturn's atmosphere (Dobrijevic et al., 2003). Sensitivity studies first applied on Titan's atmosphere were restricted to methane photolysis influence on hydrocarbon chemistry (Wilson and Atreya, 2000), based on recent studies (Mordant et al., 1993; Romani, 1996; Smith and Raulin, 1999) which have not fully resolved the issue of its different product yields at Lyman  $\alpha$ . These latest investigations

\* Corresponding author. Tel.: +33 145 171 538.

E-mail address: [hebrard@lisa.univ-paris12.fr](mailto:hebrard@lisa.univ-paris12.fr) (E. Hébrard).

establish that hydrocarbon abundances at altitudes of existing observations are not sensitive to the choice of methane photolysis scheme and conclude that an updated chemical scheme is mainly accountable for discrepancies between theoretical models and observations of Titan's atmosphere. Assuming that the reaction scheme is well-known, major uncertainties in models come therefore from imprecisions in reaction rates and photolysis rates.

Hence, sensitivity studies of the influence of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon chemistry of Titan's atmosphere must be systematically investigated prior to any meaningful comparisons between models themselves and between models and observations, allowing eventually the chemical and physical parameters of the atmosphere to be inferred.

This paper reports a study of the influence of photochemical kinetics uncertainties on computed hydrocarbon abundances in Titan's atmosphere. Diverse sources of uncertainties carried by theoretical photochemical models are examined in Section 2. Section 3 is dedicated to our photochemical model used to compute nominal abundances of hydrocarbons and the 0D Monte-Carlo method used to randomized photochemical parameters. Results are laid out and discussed in Section 4.

## 2. Sources of uncertainties in photochemical models

### 2.1. Photolysis rates

Photodissociation rates  $J_i(z)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) at the altitude  $z$  of the different absorbant species  $i$  included in the model can be computed in the range of wavelength  $[\lambda_1, \lambda_2]$  as

$$J_i(z) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{i,\lambda} \sigma_{i,\lambda} I(\lambda, z) d\lambda, \quad (1)$$

which requires beforehand the determination of different absorption cross-sections  $\sigma_{i,\lambda}$  and quantum yields  $q_{i,\lambda}$  as well as the incident solar UV flux at every level in the atmosphere  $I(\lambda, z)$ .

Uncertainties in both branching ratios and absorption cross-sections are mostly due to a lack of experimental determination and particularly to limitations in the spectral range and dependence in temperature. Different laboratory measurements could even give significant differences and could, consequently, affect the results of photochemical models. To illustrate the extent of this issue, we can refer to the different experimental determinations of methane photodissociation at Lyman  $\alpha$  critically reviewed in Romanzin et al. (same issue). To quantify these experimental inaccuracies,  $F_q$  and  $F_\sigma$  uncertainty factors can be attached, respectively, to the absorption cross-section  $\sigma_{i,\lambda}$  and quantum yields  $q_{i,\lambda}$

coefficients. These uncertainty factors are often assessed in the literature to 0.1 at ambient temperature. Extrapolation to Titan's lower atmospheric temperatures increases however uncertainties on absorption cross-section  $\sigma_{i,\lambda}$  and we arbitrarily assume in our model  $F_q = 0.1$  and  $F_\sigma = 0.2$ .

Considering an uncertainty factor of 0.1 for quantum yields may seem at first a severe underestimation in the face of existing experimental discrepancies. In order to pinpoint specifically some other chemical sources of uncertainty, we chose actually to make the assumption that the different photodissociation schemes at Lyman  $\alpha$  used in our model are quite well known.

Using a radiative transfer program, the incident solar flux at every level in the atmosphere  $I(\lambda, z)$  is calculated as a function of the diurnally averaged unattenuated solar flux at the top of the atmosphere  $I_\infty(\lambda)$  (Mount and Rottman, 1983). We first assume that absorption by atmospheric species is the only important process to be considered, and only the attenuation of the solar flux through the atmosphere is then calculated. Multiple scattering, absorption and Mie scattering by the aerosols are then taken into account afterwards by applying some correction factors to the previous calculation in order to better fit the radiative flux calculated by Lebonnois and Toubanc (1999). Moreover, chemical lifetimes of major compounds are much larger than the period of Titan's rotation and we use therefore mean illumination conditions representative of a  $\Theta = 30^\circ$  mean solar elevation and a mean Sun/Titan distance. The contribution of  $I(\lambda, z)$  calculation to the total imprecision carried by the incident flux is difficult to evaluate as it comes from our radiative transfer model assumptions themselves, uncertainties in absorption and scattering cross-sections and uncertainties in compound distributions.

Resulting from inaccuracies in both absorption cross-sections and branching ratios determination as well as in incident solar flux calculation, uncertainties in photolysis rates  $J_i(z)$  can therefore only be evaluated through an extensive investigation beyond the frame of the present study.

### 2.2. Reaction rates coefficient

We based our estimation of imprecisions in a fraction of our reactions rates on the previous compilations of Baulch et al. (1992, 1994) and Tsang and Hampson (1986), Tsang (1988) where their uncertainty factors  $F_k$  have been previously evaluated with values included between 1.3 and 10. As for uncertainty factors not considered by these compilations or not estimated because of a lack of experimental data, we supposedly use a lower limit of  $F_k = 2.0$ . Besides, reaction rates and their uncertainties are supposed to be constant within the temperature range of experiments, which is often not



representative of Titan's atmospheric temperatures. Extrapolating them at low temperatures is thus another source of uncertainty.

Through Monte-Carlo calculations, this quantification of the uncertainties in reaction and photodissociation rates allows us to estimate a lower limit of the errors on the abundances of hydrocarbons in Titan's atmosphere determined from photochemical modeling.

### 3. Monte-Carlo simulation of reaction rates uncertainties

To determine the influence of photochemical parameters uncertainties on abundance profiles of hydrocarbons in Titan's stratosphere, we use a 1D globally averaged photochemical model extending from Titan's tropopause to 1250 km where abundance of any atmospheric species is governed by the altitude-dependent continuity-diffusion equation

$$\frac{dn_i}{dt} = P_i - n_i L_i - \frac{d\Phi_i}{dz}, \quad (2)$$

where  $n_i$  is the concentration of species  $i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $P_i$  is chemical production ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ),  $L_i$  is chemical loss rate ( $\text{s}^{-1}$ ) and  $\Phi_i$  is vertical flux ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).  $P_i$  and  $L_i$  are built on reaction rates and photodissociation rates defined in our chemical scheme, which is based on updated chemical rate coefficients and cross-sections appropriate for the atmospheric conditions on Titan. This model calculates abundances for 82 neutral species, both hydrocarbon and nitrogen species, involved in 363 reactions, taking into account the molecular absorption, multiple scattering, absorption and Mie scattering by the aerosols of UV photons in a 120–260 nm wavelength range. This selected range excludes any electronic impact-induced chemistry only effective at EUV wavelength. For concision's sake, the whole chemical scheme we used could not be included in the present paper but is nevertheless available on the LISA web page.

Nominal abundances with nominal reaction rates are first calculated using this 1D photochemical model. However, dealing with 1D Monte-Carlo calculations represents an enormous amount of computing time which we choose not to perform. We present here only 0D Monte-Carlo computed results, assuming that added uncertainties due to transport processes are negligible. This approach seems justified as long as uncertainties on nitrogen species chemistry are not considered in 0D calculations, since their stratospheric abundances are mainly governed by these transport processes. This study is thus restricted to uncertainties carried by hydrocarbon photochemistry; its conclusions are yet validated since former models Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Lara et al. (1996) testified that hydrocarbon abundances are not very much sensitive to the inclusion of nitrogen species chemistry.

The determination of the uncertainties on the computed concentrations is then similar to the technique used by Stolarski et al. (1978).

Assuming that the reaction rate coefficients are log-normally distributed, the accuracy of the preferred rate coefficient is quoted as

$$\log(k_i) = \log(k_{0i}) + \varepsilon_i \log(F_k), \quad (3)$$

where  $\varepsilon_i$  is a random number with a normal distribution of null mean and unity standard deviation generated by the Box-Muller transformation (Press et al., 1992) and  $F_i$  is the uncertainty factor attached to the  $i$ th reaction rate. Any randomized reaction rate coefficient generated cannot be higher than reactive diffusion speed in pure  $\text{N}_2$  for the different temperatures considered.

Identically, by assuming a normal distribution for the absorption cross-sections  $\sigma_{i,\lambda}$  and for the quantum yield  $q_{i,\lambda}$ , we can infer the accuracy of the preferred photodissociation coefficient:

$$\begin{aligned} \sigma_{i,\lambda} &= \sigma_{0i,\lambda}(1 - \varepsilon_i F_\sigma), \\ q_{i,\lambda} &= q_{0i,\lambda} + \varepsilon_i F_q. \end{aligned} \quad (4)$$

For simplification's sake, we moreover assume a constant dissociation rate for a given photolysis. Therefore, uncertainties on quantum yields exclusively influence products layout. Considering a  $k$  branch photolysis, we define thus

$$q_{k,\lambda} = \sum_i^k q_{0i,\lambda} - \sum_i^{k-1} q_{i,\lambda} = q_{0k,\lambda} - \sum_i^{k-1} \varepsilon_i F_q. \quad (5)$$

All rates coefficients are then perturbed randomly and 0D calculations for 10 different altitudes from 100 to 1000 km are performed for each of these new sets. 5000 runs were performed in order to be able to determine a statistical estimate of computed mean concentrations and standard deviations (see Fig. 1).

### 4. Results: uncertainties on hydrocarbon abundances

Monte-Carlo computed distribution of stable hydrocarbons ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{C}_4\text{H}_2$ ) for the 10 different altitudes considered are displayed in Fig. 2. Each statistical distribution is represented as a separate box; the vertical lines denote the 25th, 50th, and 75th percentile values, the error bars correspond to the 5th and 95th percentile values and the square symbols denote the distribution mean values. A percentile is a value on a scale of one hundred that indicates the percent of a distribution that is equal to or below it; vertical profiles are therefore graphically associated to their 50% and 90% confidence intervals.

Comparison of the 1D abundance profiles of hydrocarbons in Titan's atmosphere with their 0D Monte-Carlo statistical distribution enlightens the importance of transport processes in 1D calculations.

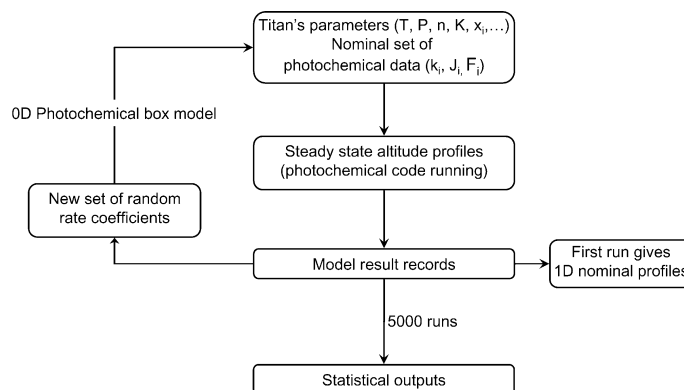


Fig. 1. Schematic presentation of the Monte-Carlo method used to study the effect of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production modeling (adapted from Dobrijevic et al., 2003).

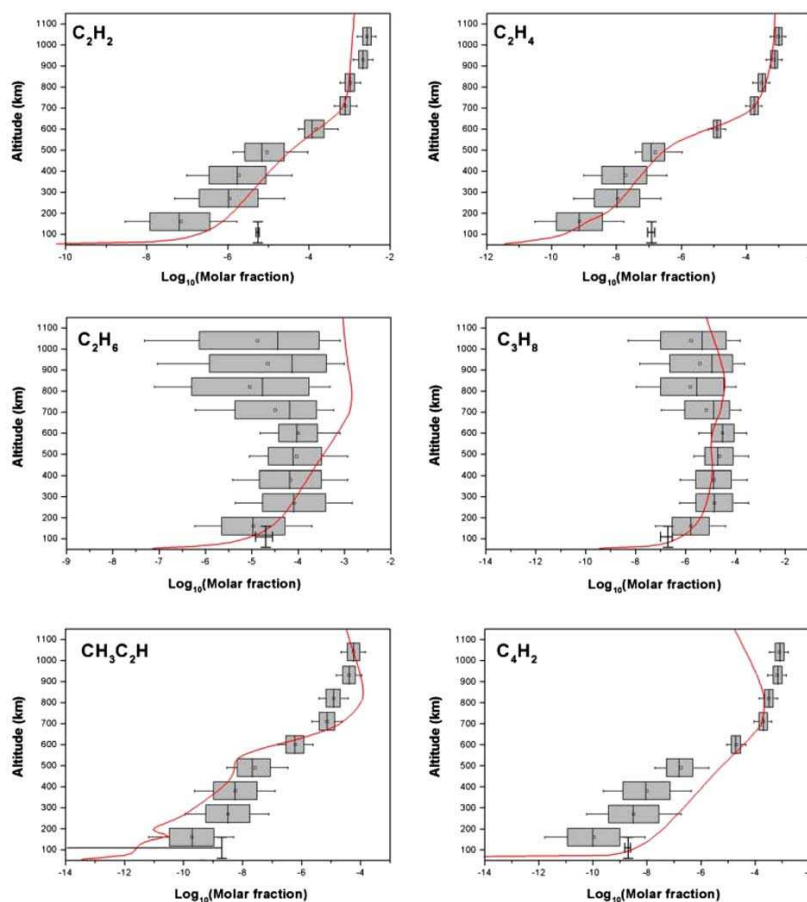


Fig. 2. Hydrocarbon distributions after 5000 Monte-Carlo runs. Solid lines represent 1D calculated profiles. Reticles represent the ISO stratospheric observations including error bars in abundance and altitude (Coustenis et al., 2003).

Transports processes can be either a source or a sink according to the compound and the altitude considered. 1D abundance gradients are ruled by molecular diffu-

sion in the upper stratosphere. Consequently, 1D abundance gradients for constituents lighter than nitrogen N<sub>2</sub> increase with altitude (case for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), whereas

1D abundance gradients for constituents heavier than nitrogen  $N_2$  decrease with altitude (case  $C_2H_6$ ,  $CH_3C_2H$ ,  $C_3H_8$  and  $C_4H_2$ ). However, our 0D simulations do not take into account any diffusion processes. Discrepancies between some high-altitudes results for 1D and 0D models (case for heavier hydrocarbons) are thus due to the absence of molecular diffusion processes in the latter calculations.

Although, 1D Monte-Carlo calculations would be needed to evaluate more precisely the uncertainties on computed hydrocarbon production as a function of altitude, our description of Titan's atmosphere as 0D box models excluding molecular and eddy diffusion processes qualitatively fits 1D profiles.

In high-altitudes region dominated by methane photolysis ( $\geq 600$  km), uncertainties for unsaturated hydrocarbons are fairly invariant, whereas uncertainties for saturated hydrocarbons extend over many orders of magnitude. In low-altitudes region dominated by unsaturated compounds – and particularly acetylene  $C_2H_2$  – photolysis ( $\leq 600$  km), uncertainties are globally more important for both saturated and unsaturated hydrocarbons.

By considering uncertainties on computed hydrocarbon profiles, we find therefore a good agreement between our modeling predictions and the different abundances inferred from ISO observations (Coustenis et al., 2003) despite the crude approximations adopted. As for Titan's case and following Dobrijevic and Parisot (1998), we can even conclude that the uncertainties on computed abundances might not constrain chemical and physical parameters as tightly as expected from observations.

Comparison between the different box distribution could allow us to pinpoint then specifically the photochemical parameters that are responsible for inducing the largest uncertainties at different altitudes, and consequently to perform tests on an updated chemical scheme in different conditions.

## 5. Conclusion

We have used 1D photochemical model combined to Monte-Carlo calculations to study the effect of imprecisions in photochemical rates on computed concentrations of hydrocarbons in Titan's atmosphere. Although restricted to 0D box approximations, these calculations show that uncertainties in computed hydrocarbon concentrations can be very significant and are essential in photochemical models before any comparisons with observations.

Dobrijevic and Parisot (1998) suggested that uncertainties would be greater in 1D models due to the possible propagation of uncertainties by vertical transport; extension of this work to a 1D photochemical model would

thus improve above calculations by including transport processes. Consideration of the nitrogen species updated chemistry, a better evaluation of uncertainties in reaction rates at temperatures representative of Titan's atmospheric conditions, and a more detailed investigation of the sources of uncertainties in photolysis rates would also be fruitful requirements for prospective works.

Continued efforts in conducting laboratory measurements are required to improve our knowledge of hydrocarbon photochemical parameters, especially, at low temperature conditions applicable to Titan's atmosphere. Identification of the main reactions and a precise evaluation of the uncertainty factors of these parameters at representative temperatures is an important prerequisite for a more efficient use of photochemical modeling, whose results will soon be confronted to the future insights provided by the upcoming Cassini–Huygens mission into a low-temperature photochemical laboratory on a planetary scale.

## References

- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. Evaluated kinetic data for combustion modeling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (3), 411–734, 1992.
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. Evaluated kinetic data for combustion modeling Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (6), 847–1033, 1994.
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403, 2003.
- Dobrijevic, M., Ollivier, J.L., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J.P. Effect of chemical kinetic uncertainties on photochemical modeling results: application to Saturn's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 398 (1), 335–344, 2003.
- Dobrijevic, M., Parisot, J.P. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planet. Space Sci.* 46 (5), 491–505, 1998.
- Lara, L.M., Lellouch, E., López-Moreno, J.J., Rodrigo, R. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. Planets* 101 (E10), 23261–23284, 1996.
- Lebonnois, S., Toubanc, D. Actinic fluxes in Titan's atmosphere, from one to three dimensions: application to high-latitude composition. *J. Geophys. Res. Planets* 104 (E9), 22025–22034, 1999.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P. Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus* 152 (2), 384–406, 2001.
- Mordaunt, D.H., Lambert, I.R., Morley, G.P., Ashfold, M.N.R., Dixon, R.N., Western, C.M., Schnieder, L., Welge, K.H. Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.* 98 (3), 2054–2065, 1993.
- Mount, G.H., Rottman, G.J. The solar absolute spectral irradiance 1150–3173 Å – May 17, 1982. *J. Geophys. Res. Ocean Atmos.* 88 (NC9), 5403–5410, 1983.
- Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., Flannery, B. Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1992.
- Raulin, F., Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.C., Sternberg, R., Bruston, P., Israel, G., Gautier, D. An exobiological view of

- Titan and the Cassini–Huygens mission. *Adv. Space Res.* 22 (3), 353–362, 2004.
- Romani, P.N. Recent rate constant and product measurements of the reactions  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$  – importance for photochemical modeling of hydrocarbons on Jupiter. *Icarus* 122 (2), 233–241, 1996.
- Smith, N.S., Raulin, F. Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer Solar System. *J. Geophys. Res. Planets* 104 (E1), 1873–1876, 1999.
- Stewart, R.W., Thompson, A.M. Kinetic data imprecisions in photochemical rate calculations: means, medians, and temperature dependence. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101 (D15), 20953–20964, 1996.
- Stolarski, R.S., Butler, D.M., Rundel, R.D. Uncertainty propagation in a stratospheric model-2 – Monte-carlo analysis of imprecisions due to reaction rates. *J. Geophys. Res. Ocean Atmos.* 83 (NC6), 3074–3078, 1978.
- Thompson, A.M., Stewart, R.W. Effect of chemical kinetics uncertainties on calculated constituents in a tropospheric photochemical model. *J. Geophys. Res. Atmos.* 96 (D7), 13089–13108, 1991.
- Toublanc, D., Parisot, J.P., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C.P. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113 (1), 2–26, 1995.
- Tsang, W. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 3. Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2), 887–952, 1988.
- Tsang, W., Hampson, R.F. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 1. Methane and related-compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (3), 1087–1279, 1986.
- Wilson, E.H., Atreya, S.K. Sensitivity studies of methane photolysis and its impact on hydrocarbon chemistry in the atmosphere of Titan. *J. Geophys. Res. Planets* 105 (E8), 20263–20273, 2000.
- Wilson, E.H., Atreya, S.K. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. Planets* 109 (E6), 2004.
- Yung, Y.L., Allen, M., Pinto, J.P. Photochemistry of the atmosphere of Titan – comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl.* 55 (3), 465–506, 1984.

### 3.3 Corollaires

D'après ces résultats préliminaires, les incertitudes portées par les différents paramètres photochimiques d'un modèle de l'atmosphère de Titan contribuent d'une façon significative à son incertitude globale. Cette incertitude se manifeste dans les calculs des abondances de tous les hydrocarbures. Ce résultat est particulièrement étonnant, puisque nous avons toujours utilisé les bornes inférieures des facteurs d'incertitude pour les paramètres photochimiques, sans envisager leur dépendance avec la température. Sims et al. (1993) témoignèrent ainsi de la difficulté à extrapoler les facteurs d'incertitude vers les basses températures, sans aucun doute supérieurs en tout les cas aux valeurs limites considérées ici. Choisir  $F_k = 10$  pour les réactions estimées aurait été en effet tout aussi raisonnable que leur imposer  $F_k = 2$ . De plus, il est probable que les incertitudes sur les sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques soient vraisemblablement plus importantes que celles choisies dans cette étude, du moins pour certaines espèces. Ainsi, les rendements quantiques du méthane  $\text{CH}_4$  lors de sa photodissociation à Lyman  $\alpha$  varient par exemple d'un facteur de près de 50% selon l'étude considérée ; ce qui entraîne certainement une sous-estimation des incertitudes calculées sur les profils des composés insaturés à haute altitude, puisqu'ils sont principalement issus de cette même photodissociation.

Une amélioration de ce travail consisterait notamment à faire la revue systématique, détaillée et critique des différentes sources d'incertitudes photochimiques existant dans un tel modèle de l'atmosphère de Titan, et la conjuguer à une meilleure évaluation de ces facteurs d'incertitude aux conditions de température et de pression adaptées à sa représentation.

De plus, nous avons supposé dans cette étude préliminaire que les processus de transport jouaient un rôle minoritaire dans le calcul des profils d'abondance des hydrocarbures en fonction de l'altitude. Cette hypothèse qui semble justifiée puisque les différentes approximations 0D s'ajustent qualitativement aux profils d'abondance 1D, du moins dans la basse atmosphère, nous a cependant limité à un traitement de la photochimie des hydrocarbures. Nous avons considéré que cette hypothèse n'était pas valable pour les composés azotés et oxygénés, leurs profils étant fortement influencés par leur transport vers le bas et leur condensation dans la basse stratosphère.

Une autre amélioration de ce travail consisterait alors en son extension vers un modèle Monte-Carlo à 1D. De cette façon, nous ne serions pas obligés de supposer un rôle minoritaire des processus de transport, ce qui permettrait l'étude conjointe des hydrocarbures avec les composés azotés et oxygénés. Les incertitudes sur les profils d'abondances seraient ainsi calculées plus rigoureusement. Finalement, un tel modèle permettrait aussi une étude de l'influence de

l'incertitude associée à différents autres paramètres, notamment le coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$ , sur celles des résultats des modèles photochimiques. Il est très difficile de prévoir a priori comment la prise en compte des processus de transport changerait les incertitudes sur les profils d'abondance d'un modèle de l'atmosphère de Titan. Il est probable que les incertitudes augmenteraient, comme cela a été vérifié pour les atmosphères des planètes géantes (Dobrijevic et Parisot (1998); Dobrijevic et al. (2003)), les processus de transport vertical contribuant à propager l'incertitude totale du modèle. Cependant, dans le cas où l'abondance d'un composé est principalement régie par des processus diffusifs, il est tout à fait possible que l'incertitude sur son profil d'abondance corresponde alors simplement à celle sur ses coefficients de diffusion, qui est sans doute inférieure.

Objets des deux chapitres suivants, ces améliorations sont essentielles pour adapter cet outil statistique à l'étude de l'atmosphère de Titan et le rendre suffisamment performant pour lui assigner des applications beaucoup plus larges que la simple reproduction des observations disponibles. En tant que véritable outil de recherche, il serait alors très utile pour l'interprétation et la validation même des données observationnelles, à partir desquelles de nombreux paramètres atmosphériques sont dérivés, mais aussi pour identifier les processus importants de cet environnement et éventuellement orienter de futures mesures des paramètres photochimiques en laboratoire.

## Bibliographie

- Aitchison, J., Brown, J., 1957. The lognormal distribution. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Jenkin, M., Rossi, M., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I - Gas phase reactions of  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$  and  $SO_x$  species. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738.
- Baulch, D., Bowman, C., Cobos, C., Cox, R., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R., Warnatz, J., 2005. Evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (3), 757–1397.
- Carrasco, N., Dutuit, O., Thissen, R., Banaszkiewicz, M., Pernot, P., 2007. Uncertainty analysis of bimolecular reactions in Titan ionosphere chemistry model. *Planet. Space Sci.*, 55 (1-2), 141–157.
- Cowan, G., 1998. Statistical data analysis. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Dobrijevic, M., Ollivier, J., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J., 2003. Effect of chemical kinetic

- uncertainties on photochemical modeling results : Application to Saturn's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 398 (1), 335–344.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., 1998. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planet. Space Sci.* 46 (5), 491–505.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments and applications. Academic Press, San Diego, CA.
- Helton, J., 2005. Sampling-based methods for uncertainty and sensitivity analysis. Dans : 4<sup>th</sup> International Conference on Sensitivity Analysis of Model Output (SAMO 2004). Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, Santa Fe, Mexico, pp. 221–229.
- Limpert, E., Stahel, W., Abbt, M., 2001. Lognormal distributions across the sciences : keys and clues. *Bioscience* 51 ((5)), 341–352.
- Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., Flannery, B., 1992. Numerical recipes in Fortran. The art of scientific computing. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., 1988. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, New-York.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Moortgat, G., Wine, P., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., Huie, R., Orkin, V., 2006. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 15. JPL Publication 06-22, 1–522.
- Sims, I., Queffelec, J., Travers, D., Rowe, B., Herbert, L., Karthaus, J., Smith, I., 1993. Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chem. Phys. Lett.* 211 (4-5), 461–468.
- Smith, N., 1999. Sensibilité des modèles théoriques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples. Thèse de doctorat, Université Paris - Val de Marne (Paris XII), Créteil, FRANCE.
- Stewart, R., Thompson, A., 1996. Kinetic data imprecisions in photochemical rate calculations : Means, medians, and temperature dependence. *J. Geophys. Res. - Atmospheres* 101 (D15), 20953–20964.
- Stolarski, R., Butler, D., Rundel, R., 1978. Uncertainty propagation in a stratospheric model. 2. Monte-Carlo analysis of imprecisions due to reaction-rates. *J. Geophys. Res.* 83 (NC6), 3074–3078.
- Thompson, A., Stewart, R., 1991. Effect of chemical kinetics uncertainties on calculated constituents in a tropospheric photochemical model. *J. Geophys. Res. - Atmospheres* 96 (D7), 13089–13108.
- Turányi, T., Zalotai, L., Dobe, S., Berces, T., 2002. Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data on methane flame simulation results. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (12),

2568–2578.

Vasyunin, A., Sobolev, A., Wiebe, D., Semenov, D., 2004. Influence of uncertainties in the rate constants of chemical reactions on astrochemical modeling results. *Astron. Lett.* 30 (8), 566–576.

Wakelam, V., Herbst, E., Selsis, F., 2006. The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds. *Astron. Astrophys.* 451 (2), 551–562.

Wakelam, V., Selsis, F., Herbst, E., Caselli, P., 2005. Estimation and reduction of the uncertainties in chemical models : application to hot core chemistry. *Astron. Astrophys.* 444 (3), 883–891.





## Chapitre 4

# Revue des incertitudes photochimiques dans les modèles de l'atmosphère de Titan

Ce chapitre consiste en une revue systématique, détaillée et critique des différentes sources d'incertitudes photochimiques existant dans un modèle de l'atmosphère de Titan et de la présentation d'une méthode originale pour évaluer ces facteurs d'incertitude à des conditions de température représentatives de celle-ci. Ce travail, dont nous avons déjà brièvement décrit l'intérêt, est un prérequis important pour des analyses de propagation plus représentatives, et par là même plus pertinentes, des incertitudes expérimentales dans un modèle de l'atmosphère de Titan. Il a donc fait l'objet d'un article que nous présentons ici dans sa version finale à soumettre, auquel nous ferons référence dans la suite de ce manuscrit sous l'appellation Hébrard et al. (2006a).

### Résumé

Cet article est une revue de la photochimie de l'atmosphère de Titan et de ses sources d'incertitudes. Il présente l'ensemble des connaissances actuelles sur l'importante photochimie se déroulant dans l'atmosphère de Titan. Les voies principales de photodissociation et de réactions chimiques y sont discutées brièvement, dans le seul but de nous permettre de souligner les processus photochimiques qui souffrent encore d'une mauvaise représentation dans les modèles et sont donc susceptibles de contribuer le plus à l'imprécision globale des résultats théoriques. Nous présentons une méthode pour évaluer leurs facteurs d'incertitude à des températures représentatives de l'atmosphère de Titan. Cette compilation pourra être utilisée comme base des

futures analyses de propagation d'incertitudes dans les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan qui seront développés dans le cadre de la mission Cassini-Huygens.

## **Abstract**

This paper is a review dealing with the photochemistry of Titan's atmosphere and its sources of uncertainties. It presents current knowledge on the active photochemistry occurring in Titan's atmosphere. A brief discussion of major dissociation paths and essential chemical reactions is given, which allows us to emphasize on the photochemical processes that are still not well represented in the models and might thus be contributing mostly to the overall imprecision of theoretical results. We present a method to evaluate uncertainty factors of the chemical rate constants at temperatures representative of Titan's atmosphere. This compilation can be used as a reference for future uncertainty propagation analysis in Titan's photochemical models developed in the frame of the Cassini-Huygens mission.

## Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: a review

E. Hébrard, M. Dobrijevic, Y. Bénilan, F. Raulin

*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA,  
CNRS-Université Paris XII-Université Paris VII UMR 7583), 94010 Créteil  
cedex, France*

*Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux  
(L3AB/OASU, CNRS-Université Bordeaux 1 UMR 5804), BP 89, 33270 Floirac,  
France*

## 4.1 Introduction

Theoretical models of Titan's atmosphere require a detailed, accurate description of all important reactions, photochemical processes, transport and constituents, relevant to its photochemistry. In order to build their photochemical schemes, underpinning of photochemical calculations, modelers base their arguments on photochemical reactions studied in the laboratory, amenable to experimental uncertainties, over a range of temperatures and pressures that are often not representative of Titan's atmospheric conditions. A major limitation in constructing accurate atmospheric models of the outer planets and their moons is especially the availability of low-temperature, low-pressure kinetic data, such as absorption cross sections, quantum yields and reaction rates. Indeed, most of the relevant experimental research has been motivated by the importance of hydrocarbon chemistry in combustion studies. The majority of published results describes therefore chemical systems different from the ones that can be found in the stratosphere of Titan, where appropriate conditions are  $T = 71\text{--}175\text{ K}$ ,  $P < 0.2\text{ Torr}$  and  $\text{N}_2$  as background atmosphere. Most photochemical reaction rate coefficients have scarcely been determined in a temperature range representative of Titan's atmosphere, and their extrapolation to such low temperatures is therefore uncertain. For many recombination reactions moreover, only the high pressure limiting rate constants are available and the buffer gas is almost never  $\text{N}_2$  as it should be for simulating Titan's chemistry. The identities of product species are finally rarely determined along with the measurements of kinetic rate constants nor are quantum yields for formation of neutral product species often reported when photodissociation cross sections are published. Literature, when available, sometimes offer estimates based on various chemical arguments but it is important however to keep in mind the natural tendency to use photochemical rate constants allowing the model to best match the data.

Every model can only be as good as the input data. The current accuracy of overall laboratory rate coefficients is estimated to be  $\sim 20\%$  (Strobel (2005)). However, for such strongly non-linear, heavily coupled systems as these photochemical models are, more precision than this may be required to produce accurate results. Many inquiries have already been devoted to estimate this overall precision in photochemical models of different planetary atmospheres (Dobrijevic and Parisot (1998); Smith (1999); Dobrijevic et al. (2003); Hébrard et al. (2005)) but none reported was however based on an extensive kinetic database representative of Titan's atmospheric conditions. They were rather based on already existing databases, however optimized for studying the Earth's atmospheric chemistry (Sander et al. (2003); Atkinson et al. (1999)), combustion chemistry (Baulch et al. (2005)) or even astrochemistry (Le Teuff et al. (2000)). Because of this lack of specific databases, studies dedicated to Titan's atmosphere have thus been inevitably restricted in their use.

In the following section of this paper, we therefore propose to review the photochemical reactions that are supposed to be the most important in Titan’s atmosphere with a special emphasis on the processes that are still not well represented in the models. Enclosed qualifying statements are reported as a way of testifying to some extent the overall uncertainties in a reaction model representative of Titan’s atmospheric photochemistry, while paying a particular attention to rely on the latest and/or more reliable experimental data available in the literature, insofar as conflicting conclusions had been raised previously. Following this comprehensive cross-examination of extensive databases, we propose afterwards some clues as for quantifying these photochemical sources of uncertainties and evaluating them for conditions representative of Titan’s atmosphere, in order to enclose them easily in future calculations.

## 4.2 Photochemical sources of uncertainties in Titan’s atmosphere modeling

Yung et al. (1984) model provided the first major review of the laboratory, and theoretical, kinetics and photochemistry literature available at that time representing the largest compilation to date of chemical processes occurring in reducing planetary atmosphere. The chemical scheme displayed in annexes C and D reflects our own review of the laboratory measurements that have become available since Yung et al. (1984) model. Several key reviews/compilations of laboratory photolysis and kinetic measurements provided useful information on reactions that may have been extensively updated, including Okabe (1978), Tsang and Hampson (1986), Tsang (1988); Baulch et al. (1992) and Baulch et al. (1994); these works are referenced in these tables where appropriate. Annexes C and D consist of several types of chemical reactions whose rate constants may have been extensively updated: (a) photodissociation ( $AB + h\nu \longrightarrow A + B$ ), (b) insertion/H-atom subtraction ( $A + BH \longrightarrow AB + H$ ), (c) H-atom abstraction ( $A + BH \longrightarrow AH + B$ ), (d) combination ( $A + B \longrightarrow AB$ ) and disproportionation ( $A + A \longrightarrow C + D$ ), (e) exchange and transfer ( $A + BC \longrightarrow AB + C$ ), and (f) cracking and/or H-atom scavenging ( $A + H \longrightarrow AH$ , followed by  $AH + H \longrightarrow C + D$  and/or  $AH + H \longrightarrow A + H_2$ ). Yung et al. (1984) model and subsequent models of outer planets hydrocarbon photochemistry we founded part of our investigation on (Toublanc et al. (1995); Lara et al. (1996); Moses et al. (2000); Lebonnois et al. (2001); Wilson and Atreya (2003, 2004); Lebonnois (2005)) present an extensive discussion of these reaction categories and their importance in the hydrocarbon chemistry of Titan’s atmosphere, which will not be repeated here. In the following, we rather propose to review the photochemical sources of uncertainties among these reactions, whose knowledge may be an important prerequisite when modeling Titan’s atmosphere.

	$J_{3a}$	$J_{3b}$	$J_{3c}$	$J_{3d}$	$J_{3e}$
<b>Experimental determinations</b>					
Mordaunt et al. (1993) <sup>†</sup> <b>scenario 1</b>	0.51	0.24	$0.05 + 0.20$	$0.00 + 0.00$	
Mordaunt et al. (1993) <sup>†</sup> <b>scenario 2</b>	0.49	0.00	$\sim 0 + \sim 0$	$0.28 + 0.23$	
Heck et al. (1996)	0.66	0.22	$\sim 0$		0.11
Brownsword et al. (1997)	0.38	0.52	0.01		0.08
Wang et al. (2000)	0.291	0.584	/	0.055	0.07
<b>Photochemical models</b>					
Yung et al. (1984)	0.00	0.41	0.51	0.00	0.08
Toublanc et al. (1995) <b>scenario 1</b>	0.51	0.24	0.25	0.00	0.00
Toublanc et al. (1995) <b>scenario 2</b>	0.49	0.00	0.00	0.00	0.51
Lara et al. (1996)	0.49	0.00	0.00	0.00	0.51
Romani (1996)	0.41	0.28	0.21	0.00	0.10
Dire (2000)	0.67	0.22	0.00	0.00	0.11
Smith and Raulin (1999)	0.41	0.53	0.00	0.00	0.06
Lebonnois et al. (2001) <b>scenario 1</b>	0.49	0.00	0.00	0.00	0.51
Lebonnois et al. (2001) <b>scenario 2</b>	0.41	0.53	0.00	0.00	0.06
Wilson and Atreya (2004)	0.41	0.28	0.21	0.00	0.10
Hébrard et al. (2005)	0.291	0.584	0.00	0.055	0.07

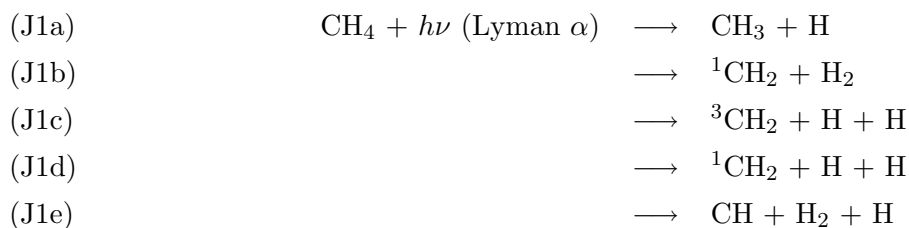
<sup>†</sup> The figures in *italic* correspond to  $\text{CH}_4 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^* + \text{H} \longrightarrow {}^{3,1}\text{CH}_2 + 2\text{H}$  for ( $J_{3c}$ ) and ( $J_{3d}$ ) and  $\text{CH}_4 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^* + \text{H} \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$  for ( $J_{3e}$ ). These sequential contributions must be added to the direct contributions.

Table 4.1: *Relative contributions of the  $\text{CH}_4$  dissociation product channels after photoexcitation in the Lyman- $\alpha$  wavelength region (adapted from Romanzin et al. (2005)).*

### 4.2.1 Photochemistry of hydrocarbons

#### Direct dissociation of methane and its subsequent chemistry

Photochemistry of hydrocarbons in Titan's atmosphere is principally driven by methane  $\text{CH}_4$  photodissociation, occurring in the high atmosphere at VUV wavelengths for  $\lambda < 145$  nm, even though only 4.5 eV are needed to break it apart. Approximately 75% of methane absorption of radiation above 700 km is due to the intense solar Lyman  $\alpha$  line at 121.6 nm. The primary dissociation channels energetically accessible at this wavelength are (adapted from Cook et al. (2001)):



In spite of having been extensively studied, the accurate yields of the different  $\text{CH}_4$  photodissociation pathways, particularly at Lyman  $\alpha$ , are still unresolved. To illustrate the full extent of this argument, as critically reviewed in Romanzin et al. (2005), Table 4.1 displays different methane photodissociation pathways at Lyman  $\alpha$  both experimentally investigated

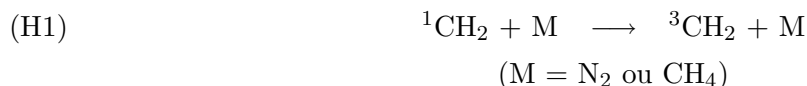
and implemented in previous Titan's photochemical models. Such significant incidence on the hydrocarbon chemistry of Titan's atmosphere was somewhat sensitivity-tested in Wilson and Atreya (2004). While the abundances of simple hydrocarbons such as acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$  and ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$  were not sensitive to the choice of methane photolysis scheme, minor  $\text{C}_3$  molecules abundances showed substantial sensitivity in their abundances, especially propylene  $\text{C}_3\text{H}_6$  and propyne (methylacetylene)  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  whose variations are even surpassing observational uncertainties. This confirms the obvious role performed by the primary radicals produced from methane  $\text{CH}_4$  photodissociation ( $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{CH}_2$ ,  $^3\text{CH}_2$  and  $\text{CH}$ ) in the formation of heavier hydrocarbons. Concerning Lyman  $\alpha$  photolysis, future models may follow the recommendations of the most recent and forefront experiment performed by Wang et al. (2000) who, by means of multiple experiments, succeeded in drawing up a whole and coherent set of branching ratios.

Methane  $\text{CH}_4$  temperature-dependent photoabsorption cross sections from their absorption thresholds to 120 nm and at Titan's atmospheric temperatures, either are poorly known or not measured at all. The existing data were mainly reported in the 1950-1970 decades and are almost exclusively available only at room temperature. Limited low-temperature  $\text{CH}_4$  photoabsorption cross-section data were first reported by Mount and Moos (1978) in the 138-160 nm region at 200 K. Most recently, Lee et al. (2001) reported room temperature cross-section data of several methane  $\text{CH}_4$  isotopomers in the 105-145 nm region, with extreme care about the purification of impurities in the gaseous samples. Using synchrotron radiation as a continuum light source, Chen and Wu (2004) measured methane  $\text{CH}_4$  absolute photoabsorption cross sections in the VUV-UV region at three different temperatures, i.e., 370, 295, and 150 K. Their methane  $\text{CH}_4$  cross-section values in the 120-142.5 nm region at 295 K agree well with previously reported values (Watanabe and Zelikoff (1953); Mount et al. (1977); Lee et al. (2001)) with only  $\pm 10\%$  evaluated experimental errors in absolute cross section values. Under these low-temperature conditions, Chen and Wu (2004) found that methane  $\text{CH}_4$  cross-section values increase in the short wavelength region and decrease in magnitude in the long wavelength region. In contrast to this behavior, the cross-section data obtained at high temperature show a relative decrease in the short wavelength region and a relative increase in the long wavelength region. The trends exhibited appear to be quite reasonable with Mount and Moos (1978) reported results at 200 K. However, further measurements at temperatures between 295 and 150 K would be needed so that the temperature-dependent cross-section values can be theoretically modeled.

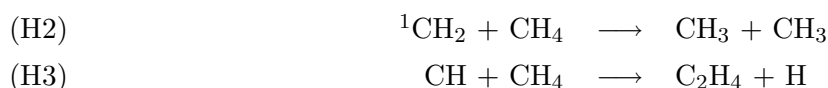
The lifetime of the excited state of methylene  $^1\text{CH}_2$  is very short since it is efficiently quenched down to the ground state methylene  $^3\text{CH}_2$  by collision with another atmospheric molecule (Hayes



et al. (1996)).

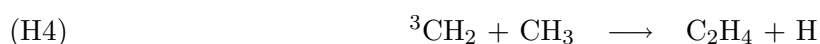


Excited methylene  ${}^1\text{CH}_2$ , as well as methyldine radicals  $\text{CH}$ , can also react with methane  $\text{CH}_4$  to form methyl radicals  $\text{CH}_3$  and ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ , respectively.



The rate coefficients of reactions concerning the methyldine radical  $\text{CH}$ , such as  $\text{CH} + \text{CH}_4$ ,  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_8$  reactions, were measured by Canosa et al. (1997) in a temperature range of 23-295 K using the CRESU apparatus coupled with a pulsed laser photolysis -laser induced fluorescence (PLP-LIF) technique. This study confirmed the previous results of Berman et al. (1982) and Berman and Lin (1983), broadening them to temperatures more relevant for Titan's atmosphere without however giving any clear identification of the resulting products. Yet, their thermochemical and kinetic analysis advocated accordingly for the same H-atom abstraction process, which has experimentally been confirmed later by Fleurat-Lessard et al. (2002) for the  $\text{CH} + \text{CH}_4$  reaction and by McKee et al. (2003) for the  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_4$  reactions. Concerning the  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_6$  reaction, McKee et al. (2003) conclusions are consistent with a competition between H-abstraction and  $\text{CH}_3$ -abstraction processes. Considering for the first time these formation mechanisms for methylacetylene  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  and allene  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$  in a photochemical model, Wilson and Atreya (2004) assumed them to be both equally plausible quite satisfyingly even if Galland et al. (2003) determined by VUV resonance fluorescence an absolute H-atom production equal to 22% using as reference the H production from the  $\text{CH} + \text{CH}_4$  reaction. Wilson and Atreya (2004) assumed also the same branching ratio for both  $\text{C}_3\text{H}_4$  isomers, methylacetylene  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  and allene  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$ , issued from the  $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_4$  reaction.

Ground state methylene  ${}^3\text{CH}_2$  and methyl  $\text{CH}_3$  mainly react together to form ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



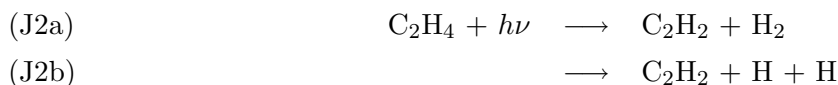
Ethane is mostly created in the atmosphere through methyl  $\text{CH}_3$  recombination.



Planetary emissions of the methyl radical  $\text{CH}_3$  were first observed in 1998 (Bézard et al. (1998, 1999)) by the Infrared Space Observatory (ISO) in the upper atmospheres of Saturn and Neptune. Methyl radical  $\text{CH}_3$  is produced by VUV photolysis of methane  $\text{CH}_4$  and is a key photochemical intermediate leading to complex organic molecules in outer planetary atmospheres. Indeed, the methyl recombination reaction  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \xrightarrow{M} \text{C}_2\text{H}_6$  is of prime importance in photochemical modeling of Titan's atmosphere since it is the main source of ethane production. Until recently, its rate constant has been mostly measured as low as room temperature, and at high pressure in non representative bath gases. The most widely adopted Slagle et al. (1988) rate expressions for low-pressure, three-body limiting rate constant  $k_0$  and high-pressure, two-body limiting rate constant  $k_\infty$  had to be extrapolated down to lower temperatures according to their own Arrhenius law, for use in atmospheric models of outer planets' atmospheres. Methyl  $\text{CH}_3$  abundance observed by ISO was however unexpectedly lower than predicted by photochemical models using this specific chemical rate value, specially in Saturn's atmosphere. An underestimation of the loss of methyl  $\text{CH}_3$  has thus been suggested in these models (Bézard et al. (1998, 1999); Atreya et al. (1999); Moses et al. (2000); Lee et al. (2000)), which was thought to be mostly due to the poorly extrapolated rate constant at the low temperatures and pressures of these atmospheric systems. A prevailing remedy was then to increase the methyl  $\text{CH}_3$  recombination reaction measured at room temperature in rare gases by at least one order of magnitude, but within the range of disagreeing theoretical expressions when extrapolated to low temperature (Macpherson et al. (1983); Slagle et al. (1988); Walter et al. (1990)). Cody et al. (2002, 2003) recently reported studies at  $T = 155 \text{ K}$ ,  $202 \text{ K}$  and  $298 \text{ K}$  and  $P = 0.6, 1.0$  and  $2.0 \text{ Torr He}$ , using a discharge-flow reactor apparatus coupled to a quadrupole mass spectrometer (DF-MS), providing the first measurements of the methyl  $\text{CH}_3$  recombination rate constant in the fall-off region at  $T < 296 \text{ K}$ . Their conclusions were in agreement with the calculations by Klippenstein and Harding (1999) on the pressure dependence of the methyl  $\text{CH}_3$  recombination reaction at  $T = 200 \text{ K}$  when converted from  $M = \text{Ar}$  to  $M = \text{He}$ . The latest Wang et al. (2003) experimental and theoretical investigations with He bath gas using time-resolved time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) and transition state theory (TST) are in very good agreement with Cody et al. (2002, 2003) experimental data points at low-temperature and high-pressure limit. In spite of these recent measurements, conducted with He as bath gas, Wilson and Atreya (2004) still used a modified recombination rate that is ten times the Slagle et al. (1988) expression, considering in addition that the reaction may proceed faster with Titan's  $\text{N}_2$  background atmosphere as exhibited by the hydrogen atom recombination reaction  $k_0$ . However, merely the low-pressure,

three-body limiting rate constant  $k_0$  is proportional to the collision frequency and thus could be derived by using the appropriate reduced collision masses, Lennard-Jones collision cross sections as well as estimated values for the average energy transferred per collision  $\Delta E$ . Following Smith (2003) calculations, methyl  $\text{CH}_3$  recombination rate would proceed roughly 70% faster at low pressures in Titan's atmosphere. As Cody et al. (2003) pointed out on the basis of these latest laboratory data, the remaining excess  $\text{CH}_3$  predicted in the models relatively to the ISO observations may be explained to a large extent elsewhere in the  $\text{CH}_3$  photochemistry and/or transport rather than in the  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$  rate value. The exact reconciliation of this problem is beyond the scope of this paper but though, we preferred to stick to our general approach and to rely on the latest and most representative experimental data (Wang et al. (2003)) rather than embrace the natural tendency to use chemical rate constants that allow the calculations to best fit the data.

Once ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$  is formed, it serves as a major source of acetylene through photolysis in the high atmosphere.

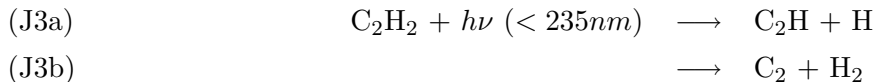


Absorption cross sections of ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$  in the VUV region were first reported by Zelikoff and Watanabe (1953), using a spectral bandwidth of  $\sim 0.1$  nm. More recently, Cooper et al. (1995) have reported the absolute photoabsorption cross section of ethylene from 6 eV to 200 eV utilizing a high-resolution dipole (e,e) spectroscopy. Holland et al. (1997) have measured the absolute photoabsorption, photoionization, and photodissociation cross sections of ethylene and deuterated ethylene from their ionization thresholds to 50 nm using a double ionization chamber technique and also include Zelikoff and Watanabe (1953) and Cooper et al. (1995) results in their compiled cross-section data. Before Wu et al. (2004), there was no apparent temperature-dependent cross section measurements of ethylene available in the literature. Using synchrotron radiation as a continuum light source, Wu et al. (2004) have measured temperature-dependent cross sections of ethylene in the VUV 118-192 nm region at five different sample temperatures (370 K, 330 K, 295 K, 200 K, and 140 K). Their cross-section values measured at 295 K agree reasonably well with the Zelikoff and Watanabe (1953) previously reported data except for larger cross-section values in the  $\sim 160$ -174 nm region, both at the absorption peaks and at the valleys, by as much as 15-20%. While it appears that these larger cross-section values at the absorption peaks result from the higher resolution used in Wu et al. (2004) experiments, the reason for the positive discrepancy observed with Zelikoff and Watanabe (1953) values at the absorption

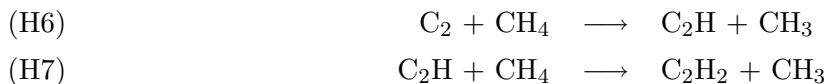
valleys still remains unclear. Because of the varying resolution inherent in the (e, e) spectroscopy technique adopted by Cooper et al. (1995), it is harder to compare their data with Wu et al. (2004) results without line shape convolution. Yet, it appears that the trend of their data is in good agreement with Wu et al. (2004) results despite their bad contrast between peaks and valleys. Significant temperature effects were observed in the region between 170 nm and 192 nm, especially in the positions of the known hot bands, which appear to be enhanced at 370 K and significantly reduced at 140 K. The magnitude of temperature effects on absorption cross sections of  $C_2H_4$  decreases as a function of decreasing wavelength in the studied spectral range.

### Dissociation of methane photocatalysed by acetylene

Laboratory experiments of irradiation at 185 nm of a mixture composed of  $CH_4$  and  $C_2H_2$  in catalytic proportion confirmed that the dissociation of methane could be catalysed by the photolysis of acetylene at lower altitudes (Smith et al. (1999)). Since the solar flux increases rapidly from 100 to 230 nm, this photocatalysed destruction of methane  $CH_4$  in the stratosphere can be significantly more important than its direct photolysis at high altitude.



Diatomic carbon  $C_2$  and ethynil  $C_2H$  radicals can then destroy methane  $CH_4$  to form  $CH_3$  radicals and regenerate acetylene  $C_2H_2$ .



Existing data were mainly reported in the 1960-1980 decades but were almost exclusively available at room temperature. The first photochemical models of Titan's atmosphere have inevitably used some of these data: Nakayama and Watanabe (1964) data in the 106-180 nm region by using a spectral bandwidth of  $\sim 0.1$  nm, Suto and Lee (1984) data in the 106-180 nm region using a 0.04 nm bandwidth, and Seki and Okabe (1993) data above 205 nm but at rather low resolution (1 nm bandwidth). Limited low-temperature acetylene  $C_2H_2$  cross section data were first reported by Wu et al. (1989) in the 154-193 nm region and later extended by Chen et al. (1991) to 215 nm at 155 K, by Smith et al. (1991) in the 147-201 nm region at 195 K and by Bénilan et al. (2000) in the 185-235 nm region at 173 K. Wu et al. (1989), Chen et al. (1991) and

Smith et al. (1991) argued for the presence of hot bands whose intensities decrease when the temperature decreases. From spectroscopic measurements and thermodynamic studies, these earlier data were however shown to be contaminated with the acetone absorption features at 190 and 195 nm (Bénilan et al. (1995)) - commercially used as a chemical stabilizer. As its absorption bands are 100 times more intense than those of acetylene in the same wavelength range, the presence of less than 1% acetone in the samples was enough to explain the observed variations. The acetone contamination was effectively eliminated in Wu et al. (2001) data at 155 K and Bénilan et al. (2000) data at 173 K by employing standard purifying procedures since the melting point of acetone is 180 K. As Wu et al. (2001) pointed out that the absorption spectra in this spectral region often exhibit very sharp features, they advocated that high-resolution and low-temperature cross-sections measurements would be needed in order to provide spectral identification and cross-section data for the accurate determination of abundances and temperature profile of planetary atmospheres. Bénilan et al. (2000) observed no decrease of the photodissociation coefficient with the spectral resolution (less than 1% between 0.02 and 2 nm resolutions), thus demonstrating that there should be no need for high resolution absorption cross-sections to calculate photodissociation coefficients in photochemical models.

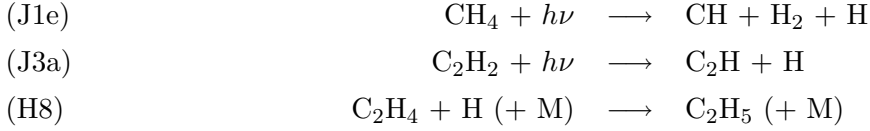
A number of experiments were performed in order to determine primary quantum yields for product formation following acetylene  $C_2H_2$  photodissociation at various wavelengths (193.3 nm (Satyapal and Bersohn (1991); Shin and Michael (1991); Seki and Okabe (1993)), 184.9 nm (Okabe (1983)), 147.0 nm (Okabe (1981)) and 123.6 nm (Stief et al. (1965))). The results of these studies, which were mainly performed employing static sample photolysis along with stable end-product analysis (Seki and Okabe (1993); Okabe (1983, 1981, 1983)), indicated that the quantum yield for the simple C-H bond fission channel  $H + C_2H$  is only 0.1-0.3 (see Table 1 in Seki and Okabe (1993)) and it was tentatively suggested that the major primary photochemical process was the formation of an electronically excited metastable acetylene  $C_2H_2^*$  (Seki and Okabe (1993); Irion and Kompa (1982)) and/or vinylidene  $H_2CC^*$  (Laufer (1984)). As further state-resolved dynamics studies performed to investigate the primary photofragmentation dynamics of this  $H + C_2H$  product channel in the ground-state (Hashimoto et al. (1997); Mordaunt et al. (1998)) could not find any indication for the formation of these metastable states, serious doubts concerning the validity of these low values reported in the literature so far were raised. Acetylene  $C_2H_2$  dissociation dynamics after photoexcitation at 193.3 nm and at the Lyman- $\alpha$  wavelength (121.6 nm) were then studied under collision free conditions by Lauter et al. (2002) who, by obtaining absolute quantum yields for H atom formation close to unity, proposed that ethynyl  $C_2H$  radicals may indeed dominate the acetylene  $C_2H_2$  primary dissociation for both photolysis

wavelengths rather than any "nonreactive" electronically excited metastable state of acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2^*$  and/or vinylidene  $\text{H}_2\text{CC}^*$ .

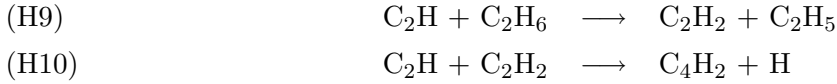
### Formation of higher hydrocarbons

Methane  $\text{CH}_4$  and acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$  photolysis lead to a large panel of radicals reacting among themselves to produce heavier species. Titan's photochemistry can be thus considered as a succession of initiation, propagation and termination reactions.

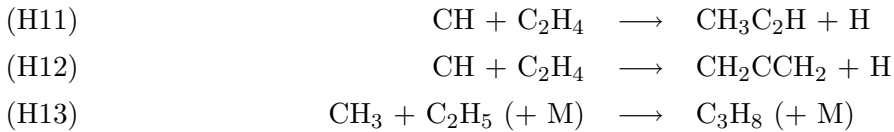
The initial step is the formation of radicals by photodissociation of stable molecules or by additions of hydrogen atoms on unsaturated compounds in the presence of a third body (combination):



The second step is the propagation of the chain by the attack of a radical on a stable molecule by H-abstraction or insertion. In the last case, the molecule is necessarily an unsaturated one.



Finally, the chain ends when a radical reacts with another radical or with a stable molecule in a disproportionation or a combination reaction. The latter always involves a third body and is therefore favored at high pressure:



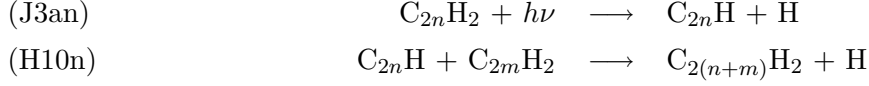
Ethynyl radical,  $\text{C}_2\text{H}$ , is an abundant polyatomic species in interstellar space and is known to be important in Titan's atmosphere, where it is one of the important species responsible for the synthesis of higher hydrocarbons (Yung et al. (1984); Toubanc et al. (1995); Lara et al. (1996)). Produced by direct photolysis of acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$ , the ethynyl radical  $\text{C}_2\text{H}$  indeed initiates the production of saturated hydrocarbons ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , ...,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) through the indirect UV photolysis of methane  $\text{CH}_4$ .

Until recently, reactions involving ethynyl radicals and several hydrocarbons have been studied down to 150 K using a cryogenically cooled flow cell combined with transient IR laser absorption spectroscopy (PLP-IrAbs( $\text{C}_2\text{H}$ )) (Hoobler et al. (1997); Hoobler and Leone (1999); Opansky and Leone (1996a,b)). Low-temperature kinetics measurements lower than 150 K were recently reported, carried out with a CRESU apparatus or a pulsed Laval nozzle apparatus employing a pulsed laser photolysis-chemoluminescence technique (PLP-CL( $\text{CH}^*$ )) (Chastaing et al. (1998); Carty et al. (2001); Vakhtin et al. (2001a,b); Murphy et al. (2003)). Murphy et al. (2003) computed activation energies are in quite good agreement with Ceursters et al. (2001) ab initio calculations, advocating for a direct H-atom abstraction mechanism for ethynyl  $\text{C}_2\text{H}$  + alkane reactions. Concerning ethynyl  $\text{C}_2\text{H}$  + acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$  and ethynyl  $\text{C}_2\text{H}$  + alkene reactions, Chastaing et al. (1998) measurements and thermochemical considerations point towards an overall indirect H-atom substitution process via an initial formation of an energized complex. Reaction  $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  is thought to significantly contribute to the ethene  $\text{C}_2\text{H}_4$  destruction rate. There have been however obvious difficulties in reproducing the observed ethene abundance in Titan's atmosphere despite these latest laboratory data. Toubanc et al. (1995) model significantly underestimates the ethene abundance compared to the Voyager IRIS observation data by using a rate constant underestimated by almost an order of magnitude ( $2.5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ , based on Tsang and Hampson (1986) estimation). But Lebonnois et al. (2001) and Wilson and Atreya (2004) models underestimate it too, even by using Opansky and Leone (1996b) rate constant whereas Lara et al. (1996) calculations reproduce well the ethene  $\text{C}_2\text{H}_4$  abundance without even including the reaction in their chemical scheme but rather by assuming synthetically a flux from the surface, resulting from some surface processes. Wilson and Atreya (2004) advocated for a possible irradiation of hydrocarbon condensates on Titan's surface as a source of ethene  $\text{C}_2\text{H}_4$  in the stratosphere. It seems however that these unique inconsistencies exhibited by ethene  $\text{C}_2\text{H}_4$  abundance may be the direct consequences of a peculiar coupling between its chemistry and its vertical transport (Lebonnois, personal communication).

### Formation of polyynes

Polymerization of acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$  through polyne formation has been postulated for the formation of solid organic material and thus for the creation of haze particles in the atmosphere of Titan (Allen et al. (1980)). As ethynyl radicals  $\text{C}_2\text{H}$  proceed to react with subsequently formed molecules, the process may continue, forming everincreasingly large successive polyacetylene polymers: triacetylene  $\text{C}_6\text{H}_2$ , tetraacetylene  $\text{C}_8\text{H}_2$ , etc. While triacetylene  $\text{C}_6\text{H}_2$  has not yet

been identified in the atmosphere of Titan, laboratory simulations in Titan-like conditions (100-150 K) (de Vanssay et al. (1995)) have however detected it.



Polyynes chemistry remains however poorly understood as our current knowledge on the building of complex long-chain carbon compounds from simpler hydrocarbons comes only from pyrolysis processes at high temperatures and soot production (Kiefer and Vondrasek (1990); Krestinin (2000)). As there is unfortunately little published on the rate coefficients involving polyynes species larger than  $\text{C}_2\text{H}_2$  either under the conditions of Titan or even at ambient temperature (see 4.2), the only way for modelers to include these reactions in their chemical scheme is to evaluate their rate coefficients from similar reactions rates available in the literature. Assuming that larger polyacetylene radicals may be less reactive than ethynyl radical  $\text{C}_{2n}\text{H}$ , Yung et al. (1984) adjusted arbitrarily their rate coefficient according to  $k(\text{C}_{2n}\text{H}) = 3^{1-n}k(\text{C}_2\text{H})$ . Wilson and Atreya (2003) adopted preferably the assumption that all H-atom abstraction reactions forming  $\text{C}_{2n}\text{H}_2$  from  $\text{C}_{2n}\text{H}$  and all reactions leading to  $\text{C}_{2n}\text{H}_2$  had rate constants equal to the comparable reactions where  $n = 1$ .

Parameter	Reaction	Available data	Improvements
Absorption coefficient	$\text{C}_{2n}\text{H}_2 + h\nu$	$n = 1, 2, 3$ (200 K) $n = 4$ (300 K)	Low temperature and low pressure
Quantum yield	$\text{C}_{2n}\text{H}_2 + h\nu$	$n = 1, 2$	Dependence on wavelength
Kinetic rate constant	$\text{C}_{2n}\text{H} + \text{C}_{2m}\text{H}_2$ $\text{C}_{2n}\text{H}_2^* + \text{C}_{2m}\text{H}_2$	$n = m = 1$	Low temperature and low pressure
Radiative lifetime	$\text{C}_{2n}\text{H}_2^*$	$n = 1, 2$	Low temperature

Table 4.2: *Review of available experimental parameters relevant to polyynes chemistry (adapted from Vuitton et al. (2003)).*

Diacetylene  $\text{C}_4\text{H}_2$  absolute photoabsorption cross sections values determined recently between 120-180 nm by Okabe (1981) were found to suffer from saturated experimental conditions which could have strongly influenced the subsequent published coefficients. Future modelers would be wise to adopt Kloster-Jensen et al. (1974) cross sections instead, whose relative intensities can be easily fitted from Fahr and Nayak (1994) absolute photoabsorption coefficients at 1645 Å. As this higher photoabsorption cross section leads to a lower stability towards photochemical loss, diacetylene  $\text{C}_4\text{H}_2$  would have a shorter lifetime in Titan’s atmosphere than indicated by previous models which have underestimated its photolysis rate. Most of these models have consequently tended to predict larger amounts of diacetylene  $\text{C}_4\text{H}_2$  than observed.

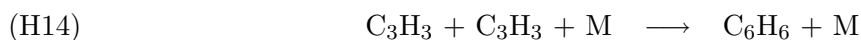


An improved photolysis of diacetylene  $C_4H_2$  may also increase the predicted abundances of the heavier polyynes in photochemical models.

Along with polyacetylenic radicals  $C_{2n}H$ , metastable diacetylene  $C_4H_2^*$  may also contribute to the long-chain polyynes species chemistry in Titan's atmosphere (Glicker and Okabe (1987); Zwier and Allen (1996)). Resulting from diacetylene  $C_4H_2$  absorption of ultraviolet radiation at wavelengths well below the dissociation threshold, its relaxation can occur not only through intrinsic radiative and non-radiative decays but through collisions with other molecules as well. Determining precisely the lifetime of  $C_4H_2^*$  is capital since a longer lifetime would give more time to  $C_4H_2^*$  to react with other hydrocarbons to produce heavy compounds. Before any experimental data for the radiative lifetime of  $C_4H_2^*$  was available, previous models assigned to it arbitrarily the lowest limit value determined for excited acetylene  $C_2H_2^*$  (1 ms) calculated by Lisy and Klemperer (1980). Lebonnois et al. (2001) however had to lower this arbitrary relaxation rate by a factor of 5000 to reach agreement with Voyager observations. Using a low temperature matrix isolation technique, Vuitton et al. (2003) recently performed the first direct measurement of the intrinsic lifetime of  $C_4H_2^*$  and determined it to be of the order of 100 ms.

Photodissociation quantum yields of polyynes higher than diacetylene  $C_4H_2$  have never been determined, and neither have the photoabsorption cross sections of those higher than tetraacetylene  $C_8H_2$ , at least in gas phase. Semi-empirical calculations performed in order to obtain absorption cross sections of higher polyynes tend to prove that the dissociation coefficient of any polyynes increases with its size (Cottin et al. (2001)).

The major production pathway for benzene formation appears to be propargyl  $C_3H_3$  radicals recombination.



The determination of this reaction rate and its associated branching ratios under various experimental conditions is also expected to be significant in evaluating the role of this radical in the formation of polyaromatic hydrocarbons in Titan's atmosphere. Fahr and Nayak (1999) have determined the product yields and rate constants for propargyl radical  $C_3H_3$  combination reactions at 298 K by employing excimer laser photolysis in conjunction with GC/MS product analysis methods. Their rate constant is in relatively good agreement with the one derived from Alkemade and Homann (1989) studies in the 623-673 K temperature range by using a low-pressure flow reactor and nozzle beam mass spectrometric product detection and analysis

method. Using real-time infrared absorption spectroscopy, Morter et al. (1994) however measured a significantly faster rate constant for propargyl  $\text{C}_3\text{H}_3$  self-reaction at 295 K. At this time, nothing is certain about the source or sources of discrepancies between the rate constant values reported by these different studies, and there is still no way to validate Fahr and Nayak (1999) isomeric yields.

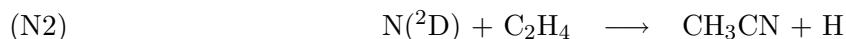
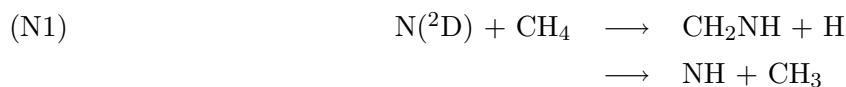
Lebonnois (2005) has conducted sensitivity studies of benzene and PAHs formation both for Titan and Jupiter, testing these experimental data in different photochemical schemes, for which the modeled composition fairly agrees with observational constraints. Their results show that the uncertainties discussed above for several key reactions in benzene's production scheme are not of first order significance and that benzene abundance is mainly sensitive to some other reactions that may affect the propargyl  $\text{C}_3\text{H}_3$  radical.

#### 4.2.2 Photochemistry of nitriles

Nitrile compounds formation is initiated in Titan's reducing atmosphere by  $\text{N}_2$  dissociation, proceeding mostly through direct EUV photolysis and galactic cosmic ray (GCR) absorption (Lara et al. (1996)). With their refined treatment of UV-(80-100 nm), EUV-(< 80 nm), soft X-rays-(< 5 nm) and photoelectrons-(< 80 nm) induced  $\text{N}_2$  dissociation based on several experimental references, Lara et al. (1999) found the  $\text{N}(^2\text{D})$  and  $\text{N}(^4\text{S})$  total production rates to be very similar at all altitudes, although the partial contributions from solar radiation (> 80 nm) and photoelectrons (< 80 nm) are somewhat different. Nitrogen  $\text{N}_2$  also undergoes electron-impact dissociation, with quantum yields determined by Zipf and Gorman (1980) and Itikawa et al. (1986). At lower altitudes, the main source of atomic nitrogen is provided by cosmic ray-induced dissociation, treated with or without neglecting the entire cascading energy deposition developed by Capone et al. (1983). Effect of magnetospheric electrons, magnetospheric protons and interplanetary electrons was proposed too as potential source for dissociating  $\text{N}_2$  (Sagan and Thompson (1984)) but appeared recently to be negligible as supported by Toubanc et al. (1995) theoretical calculations.

Subsequently formed atomic nitrogen species ( $\text{N}(^2\text{D})$ ,  $\text{N}(^4\text{S})$ ,  $\text{N}^+$ ) combine then with hydrocarbons to form an assortment of nitrile neutrals and ions in the upper atmosphere. Hydrogen cyanide HCN, the basis of nitrile chemistry, is thus formed through photodissociation, electron impact processes and photoionization.

Since the quenching of  $\text{N}(^2\text{D})$  by  $\text{N}_2$  is not efficient,  $\text{N}(^2\text{D})$  reacts mostly with methane  $\text{CH}_4$  and ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



The recommended  $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4$  reaction rate constant values at 298 K and its associated temperature coefficients (?) are based on previously reported values (Fell et al. (1981); Umemoto et al. (1998a); Takayanagi et al. (1999)). Umemoto et al. (1998b) recently reported the yields of NH and H to be 0.3 and 0.8 respectively, confirming the insertion mechanism previously advocated for from ab initio calculations (Umemoto et al. (1997); Kurosaki et al. (1998)).

Sato et al. (1999) measured  $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4$  reaction rate down to 230 K and obtained a rate value 20 times over what was previously estimated by Lellouch et al. (1994) and Lara et al. (1996) on the basis of  $\text{N}(^2\text{D})$  quenching coefficients measured by Black et al. (1969). Furthermore, crossed-beam experiments conducted by Balucani et al. (2000) indicated acetonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  to be indeed the likely product.

Dissociation of hydrogen cyanide HCN and all other nitriles yield the cyano CN radical, which can react with various hydrocarbons to maintain the CN bond.



Jolly et al. (2005) review showed a critical lack of data concerning the photoabsorption coefficient available in the vacuum ultraviolet domain (110-210 nm) for N-organic molecules present or expected to be present in Titan's atmosphere. In particular, many absorption cross sections have never been measured at low temperature. This lack is even greater for molecules not commercially available since, even at room temperature, absolute absorption coefficients are not available or erroneous. Therefore, they designed a new specific technique using synchrotron facility to measure the absorption cross sections in the VUV range at the low temperature range characteristic of Titan's atmosphere and adopted it first to study hydrogen cyanide HCN, cyanoacetylene  $\text{HC}_3\text{N}$  and cyanodiacetylene  $\text{HC}_5\text{N}$ .



Lara et al. (1996) suggested a source provided by  $\text{CN} + \text{CH}_4$  and  $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$  in order to explain the  $\text{CH}_3\text{CN}$  observations announced by Bézard et al. (1993) Bézard et al. (1993). Previous low-temperature studies Hess et al. (1989); Yang et al. (1992); Sims

et al. (1993) give however no indication of an acetonitrile channel. Although Balla and Casleton (1991) Balla and Casleton (1991) pointed out that though the acetonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  channel may be thermodynamically possible, their measurements only indicate traces of it.

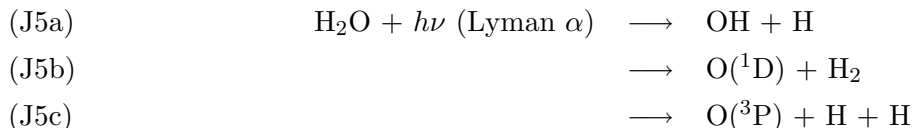
Sims et al. (1993) studied the reactions of the cyano CN radical with methane  $\text{CH}_4$ , acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ethane  $\text{C}_2\text{H}_6$  and propene  $\text{C}_3\text{H}_6$  at low and ultra-low temperatures using a pulsed laser-photolysis (RLP), time-resolved laser-induced fluorescence (LIF) technique coupled to a CRESU apparatus. Reactions of the cyano CN radical with methane  $\text{CH}_4$  and ethane  $\text{C}_2\text{H}_6$  were expected to occur directly and to involve exothermic abstraction of an H atom as supported by Copeland et al. (1992) and Arunan et al. (1993) infrared chemiluminescence observations of vibrationally excited HCN and Balla and Casleton (1991) HCN observations through time-resolved diode laser absorption spectroscopy. Reactions between cyano CN radicals and simple unsaturated hydrocarbons,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and  $\text{C}_3\text{H}_6$  have rate constants close to simple collision theory values, showing a mild negative temperature dependence, and exhibiting no dependence on total pressure. The only rational explanation suggested by Sims et al. (1993) for these observations is that reaction involves an addition-elimination mechanism resulting in exothermic displacement of an H atom by a CN radical. Sims et al. (1993) results were the first kinetic data to be obtained for these reactions at temperatures typical of those of outer planetary atmospheres. Although these reactions may not have previously been thought of as important in such environment, their still fast reaction rates down to low temperatures gave Sims et al. (1993) observations significant consequences for planetary atmospheres and interstellar clouds chemical modeling.

Knowledge of the nitriles chemistry is still to be improved. Cyanoethynyl radicals  $\text{C}_3\text{N}$  may behave in the same way as ethynyl radicals  $\text{C}_2\text{H}$ , and their insertion in  $\text{HC}_{2n+1}\text{N}$  molecules could be similar to the insertion on the  $\text{C}_{2n}\text{N}_2$ . Some preliminary studies showed that the reactivity of the excited state  $\text{HC}_3\text{N}^*$  could be high, and that it could react in a similar way to  $\text{C}_4\text{H}_2^*$  (Ferris and Guillemin (1990)).

### 4.2.3 Photochemistry of CO and $\text{CO}_2$

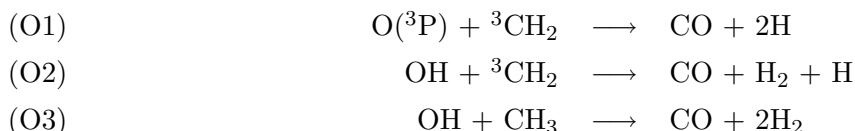
Stratospheric measurements of carbon monoxide CO (Hidayat et al. (1998); Gurwell and Muhleman (2000); Lellouch et al. (2003)), carbon dioxide  $\text{CO}_2$  (Coustenis and Bézard (1995); Coustenis et al. (1998); Flasar et al. (2005)) and water  $\text{H}_2\text{O}$  (Coustenis et al. (1998)) have indicated the presence of an oxygen chemistry in Titan's atmosphere. An external water  $\text{H}_2\text{O}$  flux of  $3\text{--}50 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (Feuchtgruber et al. (1997)) is usually adopted to account for the water influx arising most probably from micrometeorites ablation and initiating such chemistry. Water  $\text{H}_2\text{O}$  is then directly photolyzed in the mesosphere and thermosphere by photons with wavelengths  $\lambda < 190$

nm, to produce OH radicals, ground state oxygen atoms  $O(^3P)$  and excited oxygen atoms  $O(^1D)$ .



Excited oxygen atoms  $O(^1D)$  quickly relax in the ground state  $O(^3P)$  by collision with molecular nitrogen  $N_2$  and methane  $CH_4$ , or by spontaneous relaxation. Thus, only OH and  $O(^3P)$  have to be considered in order to explain the presence of carbon monoxide CO and carbon dioxide  $CO_2$  in Titan's atmosphere.

Three pathways were used in the models to explain the formation of CO from this external source of water  $H_2O$ .



These mechanisms were first suggested by Samuelson et al. (1983) as sources for carbon monoxide CO from an external water influx. However, no further laboratory studies (de Avillez Pereira et al. (1997); Fagerström et al. (1993)) have detected it as a product of these reactions to confirm Fenimore (1968) first measurements and validate such mechanisms. Lara et al. (1996) suggested that carbon monoxide CO may be provided directly from influx of micrometeorites, although a typical cometary inventory would not provide enough influx to achieve equilibrium. Primordial CO still remains therefore the most likely source. Wilson and Atreya (2004) nominal model calculated an upward CO flux of  $3.9 \times 10^6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  necessary to maintain photochemical equilibrium. They suggested that some surficial processes concerning carbon dioxide  $CO_2$  and/or formaldehyde  $H_2CO$ , such as outgassing from the interior or irradiation of condensates, may provide another source for carbon monoxide CO. Following Wong et al. (2002) postulate according which carbon monoxide CO may have been as much as 14 times more abundant after the initial escape stage in Titan's early evolution, Wilson and Atreya (2004) pointed out the possibility that it may not be nowadays in equilibrium and was more abundant in Titan's past.

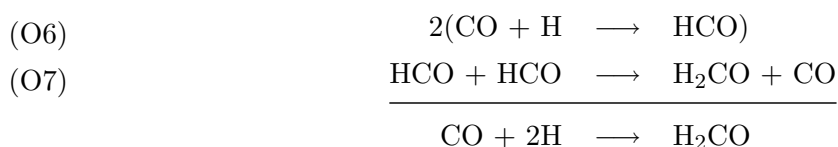
The formation of  $CO_2$  is simply explained by the reaction of CO and OH.



CO is also engaged in chemical reactions mainly in the lower atmosphere, where it produces other oxygenated compounds through pressure-dependent reactions.



and



#### 4.2.4 Incompletion of chemical schemes

Furthermore, it is possible that critical reactions have never been studied and thus are not incorporated at all into the models, such omission of an important reaction may lead to misinterpretation of the results. Many more species and reactions may indeed exist than are explicitly considered in the chemical schemes, and that is already a source of systematic errors. These errors can tentatively be estimated by simply enumerating the different reactions according to the number of carbons in the parent compound, as described as crosses on Fig. 4.1. Despite the fairly limited number of species implemented in our chemical scheme, the total number of reactions generated to describe the full set of photochemical processes on Titan can be extremely large. According to Aumont et al. (2005), this total number of reactions may follow an exponential distribution, with a growth factor depending on the different functionalities considered in our reacting species. Fig. 4.1 states that even if our reactions involving the smallest species may be governed by such kind of exponential law (continuous line), there is however an obvious and deep lack of information regarding the larger species.

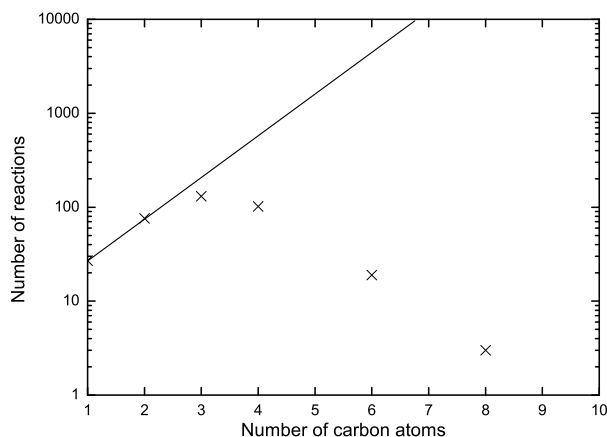


Figure 4.1: *Number of reactions considered in our chemical scheme of Titan's atmosphere. The line shows the exponential law governing the number of reactions involving the smallest species.*

### 4.3 Quantifying uncertainties on kinetics parameters

In general, a measurement procedure, either theoretical or experimental, has imperfections that give rise to a certain measurement error. Errors may be random or systematic. Random errors arise from unpredictable variations in measurements. Systematic errors, often called biases in measurements, are introduced by an imperfect knowledge of the values for known parameters, a faulty calibration or an intrinsic uncertainty attached to the technique used. Even if modern techniques are capable of measuring rate coefficients with an appreciable precision, data obtained in different laboratories on the same reaction using often the same technique are indeed rarely concordant to the extent that might be expected from the precision of the measurements. Besides, even if the spread in results among different techniques for a given reaction may provide some basis for evaluating an uncertainty, the possibility of the same, or compensating, systematic errors in all the studies must be however recognized and make them particularly difficult to detect and to quantify.

In addition to the above detailed investigation of the photochemical sources of uncertainties in theoretical modeling, our goal was to provide a better evaluation of these uncertainties at temperatures representative of Titan's atmospheric conditions. Assigned uncertainties represent our own subjective assessment. Their determination doesn't result from a rigorous, statistical analysis of the database, which generally is too limited to permit such an analysis, but is rather based on an estimation of the difficulties of the experiments as well as their potential for systematic errors, seeking to identify the strengths and limitations of the different techniques with respect to their use at low temperatures.

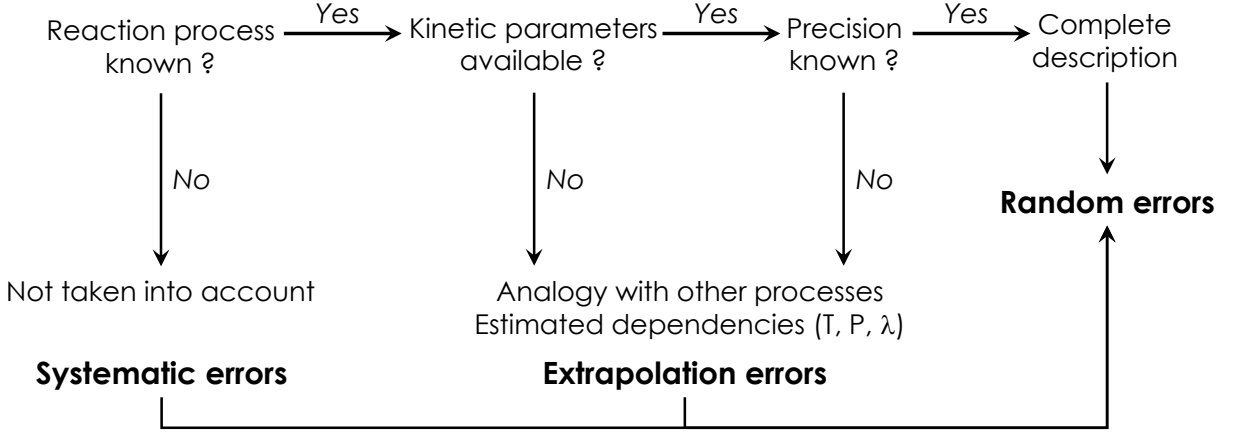


Figure 4.2: Flow diagram of the main sources of uncertainties found in photochemical models.

#### 4.3.1 Photodissociation rates uncertainty

Photodissociation rates  $J_i(z)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) at the altitude  $z$  of the different absorbing species  $i$  included in the model can be computed in the range of wavelength  $[\lambda_1, \lambda_2]$  as:

$$J_i(z) = \sum_j \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{i,j}(\lambda, T) \sigma_i(\lambda, T) F(\lambda, z) d\lambda \right) \quad (4.1)$$

which requires beforehand the determination of their absorption cross-sections  $\sigma_i(\lambda, T)$ , their different photodissociation pathways  $j$  characterized by quantum yields  $q_{i,j}(\lambda, T)$  and the actinic flux at every level in the atmosphere  $F(\lambda, z)$  as well. Specific inaccuracies in both photoabsorption cross-sections and quantum yields determination as well as imprecision carried by incident solar flux calculations result then inevitably in uncertainties in photolysis rates  $J_i(z)$ . The whole set of adopted nominal photodissociation parameters is displayed along with their uncertainty parameters in annexes C.

Uncertainties in both quantum yields and absorption cross sections are mostly due to a lack of accurate experimental determination. Photoabsorption cross-sections and quantum yields have indeed been investigated only at a few specific wavelengths and may thus be systematically underestimated. Different laboratory measurements could even diverge significantly and could consequently affect the results of photochemical models. To illustrate the full extent of these issues, we can refer to the still unresolved argument on methane photodissociation pathways at Lyman  $\alpha$  critically reviewed in Romanzin et al. (2005) Romanzin et al. (2005) or our foregoing comments on  $\text{C}_4\text{H}_2$  absorption.

Due to this important lack of reliable data in the literature, several quantum yields have thus to be estimated along with their dependencies in wavelength as well as in temperature,



while experimental uncertainties quoted in the literature are often considered already equal to 10%. The uncertainty factor  $F_q$  attached to the quantum yield  $q_{i,j}(\lambda, T)$  cannot therefore be estimated to a high level of precision neither, and we classified them in our evaluation in only 3 categories of precision: within 10% ( $F_q = 1.1$ ), 25% ( $F_q = 1.25$ ) and 50% ( $F_q = 1.50$ ).

Even if our knowledge of low-temperature UV photoabsorption cross sections for relevant hydrocarbons has improved greatly thanks to many available measurements Wu et al. (2001, 2004); Chen and Wu (2004); Chen et al. (2000); Bénilan et al. (2000); Smith et al. (1998); Fahr and Nayak (1994, 1996); Smith et al. (1991), their temperature-dependency remain highly uncertain. Temperature-dependence of the UV photoabsorption cross sections may indeed vary significantly in many different ways according to the compound and the wavelength considered, and could differ by many orders of magnitude compared to room temperature values, a typical temperature for the measurements supplying the majority of cross-sections data. To illustrate the importance of this issue, acetylene  $C_2H_2$  and diacetylene  $C_4H_2$  cross sections values were found to decrease respectively by as much as 40% between 295 K and 150 K in the 120-240 nm region Wu et al. (2004) and 50% between 293 K and 193 K in the 195-265 nm region Smith et al. (1998). Fahr and Nayak (1996) Fahr and Nayak (1996) established moreover that methylacetylene  $CH_3C_2H$  cross section values remain nearly independent of temperature near the absorption peak at 172.4 nm, whereas they increase with increasing temperature at longer wavelengths. It would seem ideal to develop a theoretical model to allow modelers to interpolate and extrapolate the cross-section values over a desired temperature range, for example, down to about 100 K for application in the atmospheric conditions of Titan. However, Wu et al. (2004) Wu et al. (2004) pointed out that these temperature effects could be more complicated than simple variations in the population distribution functions would imply. It is indeed not uncommon to find different electronic transitions, involving absorption from different vibrational modes of the ground electronic state, complicated by potential energy surface crossing, perturbation, predissociation and rovibronic coupling occurring in these molecular systems. According to Wu et al. (2004) Wu et al. (2004), if feasible, such theoretical model could therefore be applied only over a certain spectral region, but not the whole spectral range.

According to the authors concerned, the mere evaluation of uncertainties in cross-sections from laboratory measurements is a difficult task and the value of the standard deviation is therefore not systematically given. Values however available in the literature are usually of the order of 10%-25% Fahr et al. (1998); Chen et al. (1999, 2000); Wu et al. (2001); Chen and Wu (2004); Wu et al. (2004). In this review, we paid of course a particulate attention to rely on the photoabsorption cross sections at the lowest temperature available in a given wavelength

range to evaluate their intrinsic uncertainties at temperatures and wavelengths representative of Titan's environment. For this evaluation, we took into account their absolute experimental uncertainties, when available, as well as our subjective estimation of their overall dependencies in temperature, their consistencies with other available data in their same limited spectral range and over the whole spectrum. In this way, the uncertainty factors  $F_\sigma$  we estimated range from 1.15 to 1.65, ie within 15% to 65% precision.

Finally, the actinic flux at every level in the atmosphere  $F(\lambda, z)$  is usually calculated by a radiative transfer program which includes, among others, absorption and scattering by atmospheric species. The contribution of this calculation to the total imprecision carried by the incident flux is difficult to evaluate as it comes from model assumptions themselves, uncertainties in absorption and scattering cross-sections, uncertainties in quantum yields and uncertainties in compound distributions. Each of these factors taken alone should already modify significantly the calculation of  $J(z)$ ; their combination would obviously worsen it a lot more. However, because of the feedback between the abundances and the photodissociation processes in the actinic flux calculation, these uncertainties would be difficult to evaluate without an extensive theoretical investigation beyond the frame of the present review. While usually extrapolated from values measured at maximum and minimum solar activity, photolysis rates should nevertheless be calculated in further publications for a solar activity corresponding to the time of the observations used for validating the theoretical results.

If we assume a standard deviation of 50% for quantum yields, 65% for absorption cross-sections and without considering any contribution from the radiative transfer model's own assumptions, we obtain a maximum standard deviation of about 250% for  $J_i(z)$ . NASA JPL (2003) recommended to use global uncertainty factors  $F_J$  in the range [1.3-3] which correspond to standard deviations of photolysis rates in the range [30%-300%]. The lower limit of 30% corresponds to combined uncertainties for cross-sections and quantum yields of well known terrestrial species like molecular ozone  $O_3$ , hydrogen chloride  $HCl$  and principal chloro-(CCs) and chlorofluoro-carbon (CFCs) species. Compared to this Earth-based database, and taking into account the peculiarity of Titan's conditions and species, we consider that our adopted uncertainty estimations are well within what could be expected for such an environment.

#### 4.3.2 Bimolecular and termolecular reaction rates

The rate coefficients for the three-body pressure dependent reactions ( $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$ ) are usually interpolated between the low-pressure, three-body limiting rate values  $k_0$  ( $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$ ) and the

high-pressure, two-body limiting rate values  $k_\infty$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) with the semi-empirical Lindemann-Hinshelwood equation

$$k(T, M) = \frac{k_0(T)k_\infty(T)[M]}{k_0(T)[M] + k_\infty(T)} \quad (4.2)$$

where  $[M]$  is the total atmospheric density ( $\text{cm}^{-3}$ ). More refined treatments of pressure effects in the falloff region have been suggested (Troe (1977); DeMore et al. (1992)); however introducing the additional parameters required by these more complicated expressions may enhance the overall chemical uncertainty of the model. Moreover Gladstone et al. (1996) have already demonstrated their minimal effects on the resulting concentrations of the major hydrocarbon compounds in their own model of Jupiter's atmosphere.

Modelers carefully choose their updated chemical rate coefficients according to their relevance to Titan's atmosphere conditions; thus by focusing their attention on the temperature, but also on the pressure and the bath gas used during the determination. Laufer et al. (1983) and Yung et al. (1984) discussed the application of theoretical and semiempirical techniques to estimate recombination reaction rate constants not otherwise measured in laboratory experiments. On the basis of considerations concerning transitory excited reaction intermediates and fast rate coefficients, Laufer et al. (1983) suggested a scaling between the rate constants for several hydrocarbon reactions. However, merely the low-pressure, three-body limiting rate constant  $k_0$  is proportional to the collision frequency and thus could be derived by using the appropriate computational technique involving reduced collision masses, Lennard-Jones collision cross sections as well as estimated values for the average energy transferred per collision  $\Delta E$ . The different available approaches are semi-empirical in essence, in that parameters are adjusted within reasonable values to best match the data. Even the recommended rate constant derived from one of the most sophisticated and most reliable method, the Microcanonical variational transition state theory (MCVTST)/master equation, exhibit uncertainties in relative values likely up to 25-35% (Smith (2003)).

Moreover, reaction rates and their attached uncertainties are supposed to be constrained within the temperature range of their experimental and/or theoretical determination, which is often not representative of Titan's altitude-dependent temperatures. The UMIST99 database for astrochemistry<sup>1</sup> (Le Teuff et al. (2000)) provides such information, but for conditions representative of the interstellar medium and with a lower level of precision, as rate coefficients are classified in only four categories of precision: within 25%, 50%, 100% and 900%. NASA JPL panel data evaluation (Sander et al. (2003)) or the International Union of Pure and Applied

---

<sup>1</sup><http://www.udfa.net>

Chemistry (IUPAC) evaluation (Atkinson et al. (1999)) are restricted to the 200-400 K temperature range, optimized as they are indeed for Earth chemistry (conditions, species). Baulch et al. (2005) latest critical evaluation of kinetic data is restricted for combustion modeling and thus only for temperature above 298 K. Extrapolating these uncertainties at temperatures representative of Titan's atmospheric conditions constitutes however another source of uncertainty.

Stewart and Thompson (1996) detailed study of temperature-dependent uncertainties on reaction rates allowed them to estimate the magnitude of the uncertainty factor at a temperature different from the one used in the experiment. Their study was based on various rate compilations (Atkinson et al. (1992); DeMore et al. (1994)) providing some Arrhenius coefficients, activation temperatures, and their associated errors at a given temperature. Following DeMore et al. (1994), Stewart and Thompson (1996) were then able to calculate the propagation of the errors at different temperatures, especially at low temperatures. In their critical review, Baulch et al. (2005) emphasize however the difficulty of estimating these uncertainties on reaction rates and support the fact that many of them, if known, might be underestimated. Hence the importance of the kind of experimental studies providing rates at low temperature, useful as they are to reduce the amount of uncertainty in some reactions.

An estimate of the uncertainty of the reaction rate  $k_i$  at any given temperature,  $F_i(T)$ , may be obtained from the following expression adapted from Sander et al. (2003):

$$F_i(T) = F_i(300 \text{ K}) \cdot e^{g_i(\frac{1}{T} - \frac{1}{300})} \quad (4.3)$$

where  $F_i(300 \text{ K})$  is the uncertainty in the rate constant  $k_i$  at  $T = 300 \text{ K}$ .  $F_i = 1.25$  means a precision of  $k_i$  within 25%,  $F_i = 1.5$  within 50%,  $F_i = 2$  within 100%, etc. The coefficient  $g_i$  has been defined in this evaluation for use with  $F_i(300 \text{ K})$  in the above expression to obtain the rate constant uncertainty at different temperatures. Both uncertainty factors,  $F_i(300 \text{ K})$  and  $g_i$ , do not necessarily result from a rigorous statistical analysis of the available data. Rather, they have been evaluated to construct the appropriate uncertainty factor,  $F_i(T)$ , following an approach based on the fact that rate constants are almost always known with a minimum uncertainty at room temperature, supposedly constant within the temperature range of experiments but not within the temperature range of interest to the study of planetary atmospheres. Recent measurements of the rate constant for the reaction of the methyldine radical CH with hydrocarbons at very low temperatures (Canosa et al. (1997)) show indeed that the behavior of rate coefficients may be different from that expected by the extrapolation of high temperature experiments to low temperatures. The overall uncertainty then normally increases at lowest temperatures, usually because of this lack of experimental data. In addition, data obtained at temperatures far

distant from 300 K may be less accurate than at room temperature due to various experimental difficulties.  $g_i$ , called from this point the "uncertainty-extrapolating" coefficient, should therefore not be interpreted as the uncertainty in the Arrhenius activation temperature ( $E_i/R$ ). Both  $F_i(300\text{ K})$  and  $g_i$  additional parameters thus quantify the temperature-dependent uncertainties carried by the standard set of coefficients  $k_i$  for bi- and trimolecular reactions in a temperature range adapted for exhaustively describing Titan's atmosphere. The uncertainty represented by  $F_i(T)$  is normally symmetric; i.e., the rate constant may be greater or smaller than the recommended value,  $k_i(T)$ , by the factor  $F_i(T)$ . No cases of asymmetric uncertainties have been given in this evaluation.

We based this evaluation in a fraction of the reactions rates on the previous compilations of Baulch et al. (1992), Baulch et al. (1994), Tsang and Hampson (1986) and Tsang (1988) where their uncertainty factors at room temperature  $F_i(300\text{ K})$  have been previously evaluated with values included between 1.05 and 10. Some of our choices may seem arbitrary but were motivated by several arguments. For reactions whose uncertainty factors  $F_i(300\text{ K})$  were not available, either not considered by these compilations or not estimated because of a lack of experimental set of data, we assumed  $F_i(300\text{ K}) = 2.0$  and  $g_i = 100$ . As there is no obvious reason to assume that these reactions are affected, on average, by a larger uncertainty than the others, we therefore chose to assign them the precision that dominates the above compiled reactions set and/or their own review (more than 25% of the reactions have  $F_i(300\text{ K}) = 2.0$  and more than 50% have  $g_i = 100$ ). Besides, a lack of laboratory or theoretical measurements usually enforces modelers to estimate some chemical rate coefficients for several reactions, based on analogies in molecular structures and exothermicities. We assumed for these reactions  $F_i(300\text{ K}) = 10.0$ , the highest imprecision that can be found in the compilations, but still associated with  $g_i = 100$ . By assuming a higher uncertainty on reactions without known  $F_i(300\text{ K})$  factor and/or on estimated reactions, any selection method to identify the key reactions responsible for the greatest imprecision in theoretical models would tend to point inevitably to them, even if their rate coefficients are already known to be considered with priority in order to have their uncertainty better constrained.

Some examples of such adopted uncertainty limits, as a function of temperature, as inferred from our estimations, are shown on (see Fig. 4.3a-4.3d). The whole set of adopted nominal reaction rates is displayed along with their uncertainty parameters in annexes C and D; the adopted uncertainty factors at room temperature  $F_i(300\text{ K})$  range from 1.1 to 12 and their attached "uncertainty-extrapolating" coefficients  $g_i$  from 30 to 600.

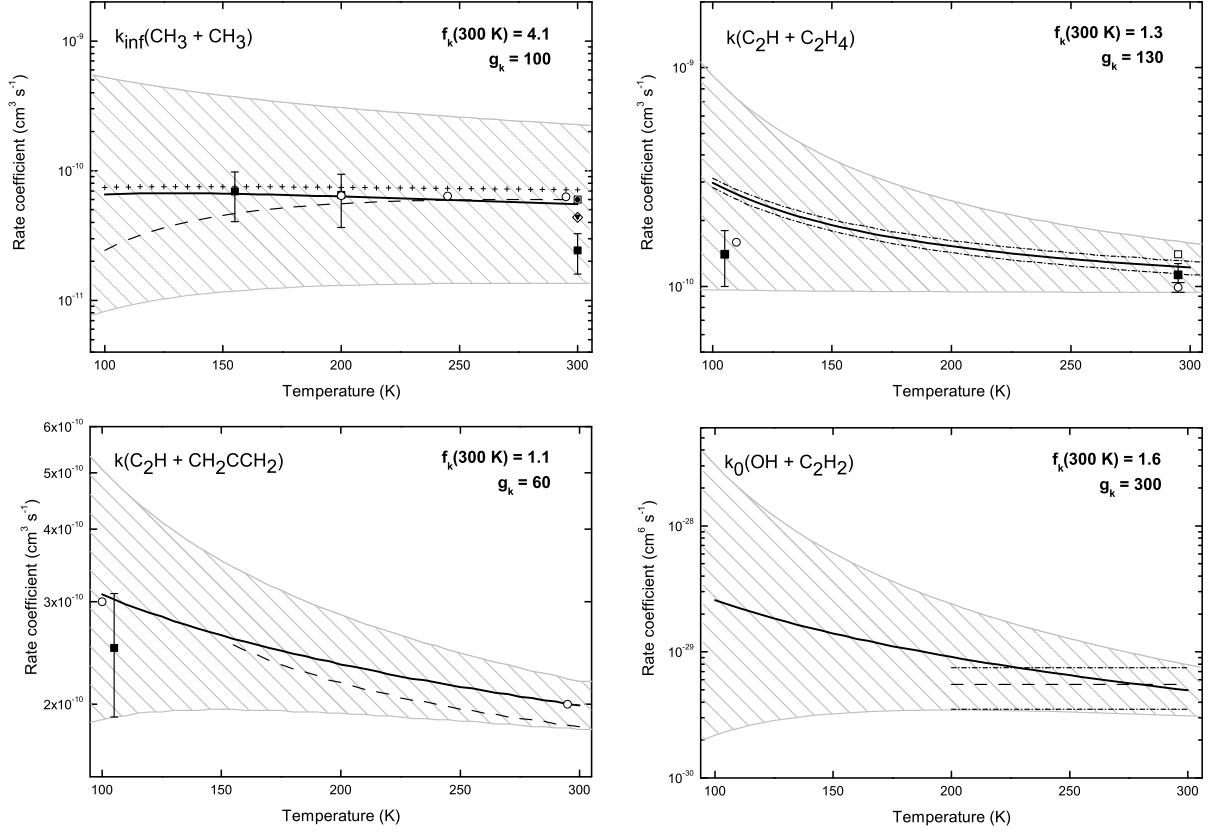


Figure 4.3: Examples of rate coefficients and their attached uncertainties, as a function of temperature, as reviewed and implemented in our Monte-Carlo study: a)  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$  high-pressure, two-body limiting reaction rate; b)  $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$  reaction rate; c)  $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2$  reaction rate; d)  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$  low-pressure, three-body limiting reaction rate. The solid lines show the nominal rate coefficients used to generate our nominal 1D profiles: (a) Wang et al. (2003); b) Opansky and Leone (1996b) (with its associated experimental uncertainties); c) Carty et al. (2001); d) Atkinson et al. (1997). The open circles show the results obtained by: a) Klippenstein and Harding (1999); b) Chastaing et al. (1998); c) Laufer and Fahr (2004). The filled squares show those obtained by: a) Cody et al. (2002, 2003); b) Vakhtin et al. (2001a); c) Vakhtin et al. (2001b). The dashed lines show those obtained by: a) Slagle et al. (1988); c) Hoobler and Leone (1999); d) DeMore et al. (1997) (with its associated experimental uncertainties). The open squares show the rate values assigned by: a) Baulch et al. (1994); b) Laufer and Fahr (2004). The open diamond stands for Tsang and Hampson (1986) value, the filled triangle for Tsang (1988) value.

## 4.4 Implications for planetary atmospheres modeling

As we have seen in this review of the main chemical reactions used in the latest models, many uncertainties still remain concerning rate constants, absorption cross sections and quantum yields as well as the role of potential excited states. Our adopted uncertainty factors at room

temperature  $F_i(300\text{ K})$  range from 1.1 to 12 and their attached "uncertainty-extrapolating" coefficients  $g_i$  from 30 to 600. These assigned uncertainties represent our own subjective assessment but these range seems reasonable when confronted to Earth-based, higher temperature kinetic databases. Extensive experimental studies are necessary to improve our knowledge of photochemical parameters, especially at low temperature. They are important in order to evaluate precisely the uncertainty factors of these rates and to lower these uncertainties at low temperatures and represent an important prerequisite before to allow modelers to specifically pinpoint the photochemical parameters that are responsible for inducing the largest uncertainties in a more representative way (using photochemical models or other techniques such as the one developed by Dobrijevic et al. (1995)). It would allow eventually a more efficient use of photochemical modeling in orientating future laboratory investigations and confronting their computed results to the insights provided by the observations.

Very recently, studies have been performed in order to evaluate the effect of imprecisions in photochemical rates on computed concentrations of hydrocarbons obtained with photochemical models of Titan's atmosphere (Smith (1999); Hébrard et al. (2005)). Although restricted to 0D box approximations, these calculations exhibit quite startling results: considering realistic uncertainties regarding photochemical parameters, imprecision in computed hydrocarbon concentrations in the low atmosphere may extend over a few orders of magnitude. Hébrard et al. (2005) thus asserted that the intrinsic imprecision of photochemical models may be as significant as to question indeed any comparisons between theoretical models and observations, as well as any potential conclusions subsequently inferred.

The evaluation of uncertainties in photochemical parameters in conditions representative of Titan's atmosphere, following our investigation of their photochemical sources as detailed above, is also a fruitful requirement for improving Hébrard et al. (2005) calculations. These improvements concern its extension to a 1D model including transport processes and a detailed study of the effects of radiative transfer calculation on photodissociation rates. Any further work should also be extended to nitrogen and oxygen photochemistry for a better discussion on the mechanisms involved in heavy compounds formation in Titan's atmosphere. Our better determination of uncertainties in photolysis and reaction rates as a function of temperature is an essential tool to study Titan's atmosphere this way. More generally, such an exhaustive database would be essential for all studies related to planetary atmospheres. Unfortunately, to our knowledge, such databases do not exist except now specifically for Titan's atmosphere.

## References

- Alkemade, U., Homann, K., 1989. Formation of  $C_6H_6$  isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapor propynylhalide. *Z. Phy. Chem. Neue Fol.* 161, 19–34.
- Allen, M., Yung, Y., Pinto, J., 1980. Titan - Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys. J.* 242, L125–L128.
- Arunan, E., Manke, G., Setser, D., 1993. Infrared chemiluminescence studies of  $H + BrCN$  and  $H$  abstraction by  $CN$  reactions - Importance of the  $HNC$  channel. *Chem. Phys. Lett.* 207 (1), 81–87.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521–1011.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1999. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (2), 191–393.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Troe, J., 1992. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (6), 1125–1568.
- Atreya, S., Edgington, S., Encrenaz, T., Feuchtgruber, H., 1999. ISO observations of  $C_2H_2$  on Uranus and  $CH_3$  on Saturn: Implications for atmospheric vertical mixing in the Voyager and ISO epochs, and a call for relevant laboratory measurements. In: *The universe as seen by ISO*. Vol. SP-427. ESA, pp. 149–152.
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: Development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2497–2517.
- Balla, R., Casleton, K., 1991. Kinetic study of the reactions of  $CN$  with  $O_2$  and  $CO_2$  from 292 K to 1500 K using high-temperature photochemistry. *J. Phys. Chem.* 95 (6), 2344–2351.
- Balucani, N., Cartechini, L., Alagia, M., Casavecchia, P., Volpi, G., 2000. Observation of nitrogen-bearing organic molecules from reactions of nitrogen atoms with hydrocarbons: A crossed beam study of  $N(^2D) +$  ethylene. *J. Phys. Chem. A* 104 (24), 5655–5659.
- Baulch, D., Bowman, C., Cobos, C., Cox, R., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R., Warnatz, J., 2005. Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (3), 757–1397.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1992. Evaluated kinetic data for combustion modeling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (3), 411–734.



- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrells, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1994. Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (6), 847–1033.
- Bénilan, Y., Andrieux, D., Bruston, P., 1995. Mid-UV acetylene cross-sections revisited - Sample contamination risk in source data. *Geophys. Res. Lett.* 22 (8), 897–900.
- Bénilan, Y., Smith, N., Jolly, A., Raulin, F., 2000. The long wavelength range temperature variations of the mid-UV acetylene absorption coefficient. *Planet. Space Sci.* 48 (5), 463–471.
- Berman, M., Fleming, J., Harvey, A., Lin, M., 1982. Temperature-dependence of the reactions of CH radicals with unsaturated-hydrocarbons. *Chem. Phys.* 73 (1-2), 27–33.
- Berman, M., Lin, M., 1983. Kinetics and mechanisms of the reactions of CH with CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. *Chem. Phys.* 82 (3), 435–442.
- Bézar, B., Feuchtgruber, H., Moses, J., Encrenaz, T., 1998. Detection of methyl radicals (CH<sub>3</sub>) on Saturn. *Astron. Astrophys.* 334 (2), L41–L44.
- Bézar, B., Marten, A., Paubert, G., 1993. Detection of acetonitrile on Titan. *B. Am. Astron. Soc.* 25, 1100.
- Bézar, B., Romani, P., Feuchtgruber, H., Encrenaz, T., 1999. Detection of the methyl radical on Neptune. *Astrophys. J.* 515 (2), 868–872.
- Black, G., Slanger, T., Stjohn, G., Young, R., 1969. Vacuum-ultraviolet photolysis of N<sub>2</sub>O. 4. Deactivation of N(<sup>2</sup>D). *J. Chem. Phys.* 51 (1), 116–121.
- Brownsword, R., Hillenkamp, M., Laurent, T., Vatsa, R., Volpp, H.-R., Wolfrum, J., 1997. Quantum yield for H atom formation in the methane dissociation after photoexcitation at the Lyman- $\alpha$  (121.6 nm) wavelength. *Chem. Phys. Lett.* 266 (1), 259–266.
- Canosa, A., Sims, I., Travers, D., Smith, I., Rowe, B., 1997. Reactions of the methyldine radical with CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and but-1-ene studied between 23 and 295 K with a CRESU apparatus. *Astron. Astrophys.* 323 (2), 644–651.
- Capone, L., Dubach, J., Prasad, S., Whitten, R., 1983. Galactic cosmic-rays and N<sub>2</sub> dissociation on Titan. *Icarus* 55 (1), 73–82.
- Carty, D., Le Page, V., Sims, I., Smith, I., 2001. Low temperature rate coefficients for the reactions of CN and C<sub>2</sub>H radicals with allene (CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>) and methyl acetylene (CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H). *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 310–316.
- Ceursters, B., Nguyen, H., Nguyen, M., Peeters, J., Vereecken, L., 2001. The reaction of C<sub>2</sub>H radicals with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: Absolute rate coefficient measurements for T = 295–800 K, and quantum chemical study of the molecular mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (15), 3070–3074.
- Chastaing, D., James, P., Sims, I., Smith, I., 1998. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds - Rate coefficients for reactions of C<sub>2</sub>H radicals with O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

- and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> down to 15 K. *Faraday Discuss.* 109, 165–181.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., 2000. Temperature dependent photoabsorption cross sections of allene and methylacetylene in the VUV-UV region. *Chem. Phys.* 260 (1-2), 215–223.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., Caldwell, J., 1999. Low and room temperature photoabsorption cross sections of NH<sub>3</sub> in the UV region. *Planet. Space Sci.* 47 (1-2), 261–266.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., Caldwell, J., White, H., Wagener, R., 1991. High-resolution, low-temperature photoabsorption cross-sections of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> and GeH<sub>4</sub>, with application to Saturn's atmosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 96 (E2), 17519–17527.
- Chen, F., Wu, C., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 85 (2), 195–209.
- Cody, R., Payne, W., Thorn, R., Nesbitt, F., Iannone, M., Tardy, D., Stief, L., 2002. Rate constant for the recombination reaction CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> at T = 298 and 202 K. *J. Phys. Chem. A* 106 (25), 6060–6067.
- Cody, R., Romani, P., Nesbitt, F., Iannone, M., Tardy, D., Stief, L., 2003. Rate constant for the reaction CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> at T = 155 K and model calculation of the CH<sub>3</sub> abundance in the atmospheres of Saturn and Neptune. *J. Geophys. Res. - Planets* 108 (E11), 5119.
- Cook, P., Ashfold, M., Jee, Y., Jung, K., Harich, S., Yang, X., 2001. Vacuum ultraviolet photochemistry of methane, silane and germane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (10), 1848–1860.
- Cooper, G., Olney, T., Brion, C., 1995. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of ethylene by high-resolution dipole (e,e) spectroscopy. *Chem. Phys.* 194 (1), 175–184.
- Copeland, L., Mohammad, F., Zahedi, M., Volman, D., Jackson, W., 1992. Rate constants for CN reactions with hydrocarbons and the product HCN vibrational populations - Examples of heavy-light-heavy abstraction reactions. *J. Chem. Phys.* 96 (8), 5817–5826.
- Cottin, H., Gazeau, M., Benilan, Y., Raulin, F., 2001. Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley. *Astrophys. J.* 556 (1), 417–420.
- Coustenis, A., Bézard, B., 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G., Samuelson, R., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M., 1998. Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* 336 (3), L85–L89.
- de Avillez Pereira, R., Baulch, D., Pilling, M., Robertson, S., Zeng, G., 1997. Temperature and pressure dependence of the multichannel rate coefficients for the CH<sub>3</sub> + OH system. *J. Phys. Chem. A* 101 (50), 9681–9693.
- de Vanssay, E., Gazeau, M., Guillemin, J., Raulin, F., 1995. Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low-temperature. *Planet. Space Sci.* 43 (1-2), 25–31.

- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., 1992. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 10. JPL Publication 92-20, 1–239.
- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., 1994. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 11. JPL Publication 94-26, 1–273.
- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., 1997. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97-4, 1–266.
- Dire, J., 2000. Seasonal photochemical and meridional transport model for the stratosphere of Titan. *Icarus* 145 (2), 428–444.
- Dobrijevic, M., Ollivier, J., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J., 2003. Effect of chemical kinetic uncertainties on photochemical modeling results: Application to Saturn's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 398 (1), 335–344.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., 1998. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planet. Space Sci.* 46 (5), 491–505.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., Dutour, I., 1995. A study of chemical systems using signal flow graph theory - Application to Neptune. *Planet. Space Sci.* 43 (1-2), 15–24.
- Fagerström, K., Lund, A., Mahmoud, G., Jodkowski, J., Ratajczak, E., 1993. Kinetics of the cross reaction between methyl and hydroxyl radicals. *Chem. Phys. Lett.* 204 (3-4), 226–234.
- Fahr, A., Hassanzadeh, P., Atkinson, D., 1998. Ultraviolet absorption spectrum and cross-sections of vinyl ( $C_2H_3$ ) radical in the 225-238 nm region. *Chem. Phys.* 236 (1-3), 43–51.
- Fahr, A., Nayak, A., 1994. Temperature-dependent ultraviolet-absorption cross-sections of 1,3-butadiene and butadiyne. *Chem. Phys.* 189 (3), 725–731.
- Fahr, A., Nayak, A., 1996. Temperature dependent ultraviolet absorption cross sections of propylene, methylacetylene and vinylacetylene. *Chem. Phys.* 203 (3), 351–358.
- Fahr, A., Nayak, A., 1999. Kinetics and products of propargyl ( $C_3H_3$ ) radical self- reactions and propargyl-methyl cross-combination reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2), 118–124.
- Fell, B., Rivas, I. V., McFadden, D. L., 1981. Kinetic study of electronically metastable nitrogen atoms,  $N(2^2D_J)$ , by electron spin resonance absorption. *J. Phys. Chem.* 85 (3), 224–228.
- Fenimore, C., 1968. Destruction of methane in water gas by reaction of  $CH_3$  with OH radicals. *Proc. Combust. Inst.* 12, 463–467.
- Ferris, J., Guillemin, J., 1990. Photochemical cycloaddition reactions of cyanoacetylene and dicyanoacetylene. *J. Org. Chem.* 55 (21), 5601–5606.
- Feuchtgruber, H., Lellouch, E., de Graauw, T., Bézard, B., T., E., Griffin, M., 1997. External

- supply of oxygen to the giant planets. *Nature* 389, 159–162.
- Flasar, F., and 44 co-authors, 2005. Titan’s atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Fleurat-Lessard, P., Rayez, J., Bergeat, A., Loison, J., 2002. Reaction of methylidyne  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$  radical with  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$ : Overall rate constant and absolute atomic hydrogen production. *Chem. Phys* 279 (2-3), 87–99.
- Galland, N., Caralp, F., Hannachi, Y., Bergeat, A., Loison, J., 2003. Experimental and theoretical studies of the methylidyne  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$  radical reaction with ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ): Overall rate constant and product channels. *J. Phys. Chem. A* 107 (28), 5419–5426.
- Gladstone, G., Allen, M., Yung, Y., 1996. Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus* 119 (1), 1–52.
- Glicker, S., Okabe, H., 1987. Photochemistry of diacetylene. *J. Phys. Chem.* 91 (2), 437–440.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 2000. CO on Titan: More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 145 (2), 653–656.
- Hashimoto, N., Yonekura, N., Suzuki, T., 1997. Pump-probe measurements of the predissociation reaction time of  $\text{C}_2\text{H}_2$  from  $\tilde{\text{A}}(^1\text{A}_u)$  state. *Chem. Phys. Lett.* 264 (5), 545–550.
- Hayes, F., Lawrance, W., Staker, W., King, K., 1996. Temperature dependences of singlet methylene removal rates. *J. Phys. Chem.* 100 (27), 11314–11318.
- Hébrard, E., Bénilan, Y., Raulin, F., 2005. Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.* 36, 268–273.
- Heck, A., Zare, R., Chandler, D., 1996. Photofragment imaging of methane. *J. Chem. Phys.* 104 (11), 4019–4030.
- Hess, W., Durant, J., Tully, F., 1989. Kinetic-study of the reactions of CN with ethane and propane. *J. Phys. Chem.* 93 (17), 6402–6407.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1998. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan: The vertical profile of carbon monoxide in its stratosphere. *Icarus* 133 (1), 109–133.
- Holland, D., Shaw, D., Hayes, M., Shpinkova, L., Rennie, E., Karlsson, L., Baltzer, P., Wannberg, B., 1997. A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{D}_4$ . *Chem. Phys.* 219 (1), 91–116.
- Hoobler, R., Leone, S., 1999. Low-temperature rate coefficients for reactions of the ethynyl radical ( $\text{C}_2\text{H}$ ) with  $\text{C}_3\text{H}_4$  isomers methylacetylene and allene. *J. Phys. Chem. A* 103 (10), 1342–1346.
- Hoobler, R., Opansky, B., Leone, S., 1997. Low-temperature rate coefficients for reactions of

- ethynyl radical ( $C_2H$ ) with propane, isobutane, n-butane, and neopentane. *J. Phys. Chem. A* 101 (7), 1338–1342.
- Irion, M., Kompa, K., 1982. UV laser photochemistry of acetylene at 193 nm. *Appl. Phys. B - Photo.* 27 (4), 183–186.
- Itikawa, Y., Hayashi, M., Ichimura, A., Onda, K., Sakimoto, K., Takayanagi, K., Nakamura, M., Nishimura, H., Takayanagi, T., 1986. Cross-sections for collisions of electrons and photons with nitrogen molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (3), 985–1010.
- Jolly, A., Bénilan, Y., Ferradaz, T., Fray, N., Schwell, M., 2005. VUV absorption spectroscopy of planetary molecules at low temperature. *Bull. Am. Astron. Soc.* 37, 773.
- Kiefer, J., Vondrasek, W., 1990. The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (7), 747–786.
- Klippenstein, S., Harding, L., 1999. A direct transition state theory based study of methyl radical recombination kinetics. *J. Phys. Chem. A* 103 (47), 9388–9398.
- Kloster-Jensen, E., Haink, H., Christen, H., 1974. The electronic spectra of unsubstituted mono- to penta-acetylene in the gas phase and in solution in the range 1100 to 4000 Å. *Helv. Chim. Acta* 57 (6), 1731–1744.
- Krestinin, A., 2000. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. *Combust. Flame* 121 (3), 513–524.
- Kurosaki, Y., Takayanagi, T., Sato, K., S., T., 1998. Ab initio molecular orbital calculations of the potential energy surfaces for the  $N(^2D) + CH_4$  reaction. *J. Phys. Chem. A* 102 (1), 254–259.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Lara, L., Lellouch, E., Shematovich, V., 1999. Titan's atmospheric haze: the case for HCN incorporation. *Astron. Astrophys.* 341 (1), 312–317.
- Laufer, A., 1984. Vinylidene ( $^3B_2$ ) - An active intermediate in the photolysis of ethylene. *J. Photochem.* 27 (3), 267–271.
- Laufer, A., Fahr, A., 2004. Reactions and kinetics of unsaturated  $C_2$  hydrocarbon radicals. *Chem. Rev.* 104 (6), 2813–2832.
- Laufer, A., Gardner, E., Kwok, T., Yung, Y., 1983. Computations and estimates of rate coefficients for hydrocarbon reactions of interest to the atmospheres of the outer Solar System. *Icarus* 56 (3), 560–567.
- Lauter, A., Lee, K., Jung, K., Vatsa, R., Mittal, J., Volpp, H., 2002. Absolute primary H atom quantum yield measurements in the 193.3 and 121.6 nm photodissociation of acetylene. *Chem. Phys. Lett.* 358 (3/4), 314–319.

- Le Teuff, Y., Millar, T., Markwick, A., 2000. The UMIST database for astrochemistry 1999. *Astron. Astrophys. Sup.* 146 (1), 157–168.
- Lebonnois, S., 2005. Benzene and aerosol production in Titan and Jupiter’s atmospheres: a sensitivity study. *Planet. Space Sci.* 53 (5), 486–497.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., 2001. Seasonal variations of Titan’s atmospheric composition. *Icarus* 152 (2), 384–406.
- Lee, A., Yung, Y., Cheng, B., Bahou, M., Chung, C., Lee, Y., 2001. Enhancement of deuterated ethane on Jupiter. *Astrophys. J.* 551 (1), L93–L96.
- Lee, A., Yung, Y., Moses, J., 2000. Photochemical modeling of CH<sub>3</sub> abundances in the outer Solar System. *J. Geophys. Res. - Planets* 105 (E8), 20207–20225.
- Lellouch, E., Coustenis, A., Sebag, B., Cuby, J., Lopez-Valverde, M., Schmitt, B., Fouchet, T., Crovisier, J., 2003. Titan’s 5  $\mu$ m window: Observations with the Very Large Telescope. *Icarus* 162 (1), 125–142.
- Lellouch, E., Romani, P., Rosenqvist, J., 1994. The vertical distribution and origin of HCN in Neptune atmosphere. *Icarus* 108 (1), 112–136.
- Lisy, J., Klemperer, W., 1980. Electric deflection studies of metastable acetylene. *J. Chem. Phys.* 72 (7), 3880–3883.
- Macpherson, M., Pilling, M., Smith, M., 1983. The pressure and temperature dependence of the rate constant for methyl radical recombination over the temperature range 296–577 K. *Chem. Phys. Lett.* 94 (4), 430–433.
- McKee, K., Blitz, M., Hughes, K., Pilling, M., Qian, H., Taylor, A., Seakins, P., 2003. H atom branching ratios from the reactions of CH with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> at room temperature and 25 Torr. *J. Phys. Chem. A* 107 (30), 5710–5716.
- Mordaunt, D., Ashfold, M., Dixon, R., Loffler, P., Schnieder, L., Welge, K., 1998. Near threshold photodissociation of acetylene. *J. Chem. Phys.* 108 (2), 519–526.
- Mordaunt, D., Lambert, I., Morley, G., Ashfold, M., Dixon, R., Western, C., Schnieder, L., Welge, K., 1993. Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.* 98 (3), 2054–2065.
- Morter, C., Farhat, S., Adamson, J., Glass, G., Curl, R., 1994. Rate-constant measurement of the recombination reaction C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem.* 98 (28), 7029–7035.
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000. Photochemistry of Saturn’s atmosphere - I. Hydrocarbon chemistry and comparisons with ISO observations. *Icarus* 143 (2), 244–298.
- Mount, G., Moos, H., 1978. Photoabsorption cross-sections of methane and ethane, 1380–1600 Å, at T = 295 K and T = 200 K. *Astrophys. J.* 224 (1), L35–L38.

- Mount, G., Warden, E., Moos, H., 1977. Photoabsorption cross-sections of methane from 1400 to 1850 Å. *Astrophys. J.* 214 (1), L47–L49.
- Murphy, J., Vakhtin, A., Leone, S., 2003. Laboratory kinetics of C<sub>2</sub>H radical reactions with ethane, propane, and n-butane at T = 96–296 K: Implications for Titan. *Icarus* 163 (1), 175–181.
- Nakayama, T., Watanabe, K., 1964. Absorption and photoionization coefficients of acetylene, propyne and 1-butyne. *J. Chem. Phys.* 40 (2), 558–561.
- Okabe, H., 1978. Photochemistry of small molecules. John Wiley & Sons, New York.
- Okabe, H., 1981. Photochemistry of acetylene at 1470 Å. *J. Chem. Phys.* 75 (6), 2772–2778.
- Okabe, H., 1983. Photochemistry of acetylene at 1849 Å. *J. Chem. Phys.* 78 (3), 1312–1317.
- Opansky, B., Leone, S., 1996a. Low-temperature rate coefficients of C<sub>2</sub>H with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> from 154 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (12), 4888–4892.
- Opansky, B., Leone, S., 1996b. Rate coefficients of C<sub>2</sub>H with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and H<sub>2</sub> from 150 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19904–19910.
- Romani, P., 1996. Recent rate constant and product measurements of the reactions C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + H - Importance for photochemical modeling of hydrocarbons on Jupiter. *Icarus* 122 (2), 233–241.
- Romanzin, C., Gazeau, M.-C., Bénilan, Y., Hébrard, E., Jolly, A., Raulin, F., Boyé-Péronne, S., Douin, S., Gauyacq, D., 2005. Methane photochemistry: A brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations. *Adv. Space Res.* 36, 258–267.
- Sagan, C., Thompson, W., 1984. Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* 59 (2), 133–161.
- Samuelson, R., Maguire, W., Hanel, R., Kunde, V., Jennings, D., Yung, Y., Aikin, A., 1983. CO<sub>2</sub> on Titan. *J. Geophys. Res. - Space* 88 (NA11), 8709–8715.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Kurylo, M., Huie, R., Orkin, V., Moortgat, G., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., 2003. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14. JPL Publication 02-25, 1–334.
- Sato, K., Misawa, K., Kobayashi, Y., Matsui, M., Tsunashima, S., Kurosaki, K., Takayanagi, T., 1999. Measurements of thermal rate constants for the reactions of N(<sup>2</sup>D,<sup>2</sup>P) with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> between 225 and 292 K. *J. Phys. Chem. A* 103 (43), 8650–8656.
- Satyapal, S., Bersohn, R., 1991. Photodissociation of acetylene at 193.3 nm. *J. Phys. Chem.* 95 (21), 8004–8006.
- Seki, K., Okabe, H., 1993. Photochemistry of acetylene at 193.3 nm. *J. Phys. Chem.* 97 (20), 5284–5290.
- Shin, K., Michael, J., 1991. Rate constants (296–1700 K) for the reactions C<sub>2</sub>H + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>

- + H and  $\text{C}_2\text{D} + \text{C}_2\text{D}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{D}_2 + \text{D}$ . *J. Phys. Chem* 95 (15), 5864–5869.
- Sims, I., Queffelec, J., Travers, D., Rowe, B., Herbert, L., Karthaus, J., Smith, I., 1993. Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chem. Phys. Lett.* 211 (4-5), 461–468.
- Slagle, I., Gutman, D., Davies, J., Pilling, M., 1988. Study of the recombination reaction  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ . 1. Experiment. *J. Phys. Chem.* 92 (9), 2455–2462.
- Smith, G., 2003. Rate theory of methyl recombination at the low temperatures and pressures of planetary atmospheres. *Chem. Phys. Lett.* 376 (3-4), 381–388.
- Smith, N., 1999. Sensibilité des modèles théoriques de l’atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples. Ph.D. thesis, Université Paris - Val de Marne (Paris XII), Créteil, FRANCE.
- Smith, N., Bénilan, Y., Bruston, P., 1998. The temperature dependent absorption cross sections of  $\text{C}_4\text{H}_2$  at mid ultraviolet wavelengths. *Planet. Space Sci.* 46 (9-10), 1215–1220.
- Smith, N., Gazeau, M., Khelifi, A., Raulin, F., 1999. A combined experimental and theoretical study of the catalytic dissociation of methane by the photolysis of acetylene at 185 nm. *Planet. Space Sci.* 47 (1-2), 3–10.
- Smith, N., Raulin, F., 1999. Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer solar system. *J. Geophys. Res. - Planets* 104 (E1), 1873–1876.
- Smith, P., Yoshino, K., Parkinson, W., Ito, K., Stark, G., 1991. High-resolution, VUV (147-201 nm) photoabsorption cross-sections for  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 195 K and 295 K. *J. Geophys. Res. - Planets* 96 (E2), 17529–17533.
- Stewart, R., Thompson, A., 1996. Kinetic data imprecisions in photochemical rate calculations: Means, medians, and temperature dependence. *J. Geophys. Res. - Atmos.* 101 (D15), 20953–20964.
- Stief, L., de Carlo, V., Mataloni, R., 1965. Vacuum-ultraviolet photolysis of acetylene. *J. Chem. Phys.* 42 (9), 3113–3121.
- Strobel, D., 2005. Photochemistry in outer solar system atmospheres. *Space Sci. Rev.* 116 (1-2), 155–170.
- Suto, M., Lee, L., 1984. Quantitative photoexcitation and fluorescence studies of  $\text{C}_2\text{H}_2$  in vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.* 80 (10), 4824–4831.
- Takayanagi, T., Kurosaki, Y., Sato, K., Misawa, K., Kobayashi, Y., Tsunashima, S., 1999. Kinetic studies on the  $\text{N}(^2\text{D}, ^2\text{P}) + \text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$  reactions: The role of nonadiabatic transitions on thermal rate constants. *J. Phys. Chem. A* 103 (2), 250–255.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan’s atmosphere. *Icarus*. 113 (1), 2–26.



- Troe, J., 1977. Theory of thermal unimolecular reactions at low-pressures. 1. Solutions of the master equation. *J. Chem. Phys.* 66 (11), 4745–4757.
- Tsang, W., 1988. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 3. Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2), 887–952.
- Tsang, W., Hampson, R., 1986. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 1. Methane and related-compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (3), 1087–1279.
- Umemoto, H., Hachiya, N., Matsunaga, E., Suda, A., Kawasaki, M., 1998a. Rate constants for the deactivation of  $N(2^2D)$  by simple hydride and deuteride molecules. *Chem. Phys. Lett.* 296 (1-2), 203–207.
- Umemoto, H., Kimura, Y., Asai, T., 1997. Production of  $NH(X^3\sigma^-)$  radicals in the reaction of  $N(2^2D)$  with  $CH_4$ : Nascent and vibrational distributions of  $NH$ . *Chem. Phys. Lett.* 264 (1-2), 215–219.
- Umemoto, H., Nakae, T., Hashimoto, H., Kongo, K., Kawasaki, M., 1998b. Reactions of  $N(2^2D)$  with methane and deuterated methanes. *J. Chem. Phys.* 109 (14), 5844–5848.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001a. Kinetics of  $C_2H$  radical reactions with ethene, propene and 1-butene measured in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  and  $296$  K. *Chem. Phys. Lett.* 348 (1-2), 21–26.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001b. Kinetics of reactions of  $C_2H$  radical with acetylene,  $O_2$ , methylacetylene, and allene in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  K. *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 317–324.
- Vuitton, V., Gee, C., Raulin, F., Bénilan, Y., Crépin, C., Gazeau, M., 2003. Intrinsic lifetime of metastable excited  $C_4H_2$ : Implications for the photochemistry of  $C_4H_2$  in Titan’s atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (13), 847–852.
- Walter, D., Grotheer, H., Davies, J., Pilling, M., Wagner, A., 1990. Experimental and theoretical study of the recombination reaction  $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ . *Proc. Combust. Inst.* 23, 107–113.
- Wang, B., Hou, H., Yoder, L., Muckerman, J., Fockenberg, C., 2003. Experimental and theoretical investigations on the methyl-methyl recombination reaction. *J. Phys. Chem. A* 107 (51), 11414–11426.
- Wang, J., Liu, K., Min, Z., Su, H., Bersohn, R., Preses, J., Larese, J., 2000. Vacuum ultraviolet photochemistry of  $CH_4$  and isotopomers. II. Product channel fields and absorption spectra. *J. Chem. Phys.* 113 (10), 4146–4152.
- Watanabe, K., Zelikoff, M., 1953. Absorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.* 43, 753–755.
- Wilson, E., Atreya, S., 2003. Chemical sources of haze formation in Titan’s atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (14-15), 1017–1033.

- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Wong, A.-S., Morgan, C., Yung, Y., Owen, T., 2002. Evolution of CO on Titan. *Icarus* 155 (2), 382–392.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2001. Measurements of temperature-dependent absorption cross sections of  $C_2H_2$  in the VUV-UV region. *J. Geophys. Res. - Planets* 106 (E4), 7629–7636.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region: Ethylene. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E7), E07S15.
- Wu, C., Chien, T., Liu, G., Judge, D., Caldwell, J., 1989. Photoabsorption and direct dissociation cross-sections of  $C_2H_2$  in the 1530–1930 Å region - A temperature-dependent study. *J. Chem. Phys.* 91 (1), 272–280.
- Yang, D., Yu, T., Wang, N., Lin, M., 1992. Temperature-dependence of cyanogen radical reactions with selected alkanes - CN reactivities towards primary, secondary and tertiary C-H bonds. *Chem. Phys.* 160 (2), 307–315.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.
- Zelikoff, M., Watanabe, K., 1953. Absorption coefficient of ethylene in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.* 43 (9), 756–759.
- Zipf, E., Gorman, M., 1980. Electron-impact excitation of the singlet states of  $N_2$ . 1. The Birge-Hopfield system ( $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ ). *J. Chem. Phys.* 73 (2), 813–819.
- Zwier, T., Allen, M., 1996. Metastable diacetylene reactions as routes to large hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Icarus* 123 (2), 578–583.



## Chapitre 5

# Conséquences des incertitudes purement chimiques sur les modèles photochimiques de l’atmosphère de Titan

Dans ce chapitre, nous exposons divers résultats de notre modèle unidimensionnel implémentant une partie des incertitudes photochimiques dont nous venons de faire la revue. Comme nous l’expliquerons plus loin, nous avons dû en effet nous limiter lors de ce travail de thèse à une analyse de propagation des incertitudes expérimentales spécifiquement attachées aux constantes de réactions thermiques neutre-neutre. La première partie est constituée de l’article Hébrard et al. (2006b) contenant la présentation générale de notre approche et quelques résultats des plus intéressants. L’objectif de la deuxième partie est de compléter et d’analyser de façon plus fine encore leurs conséquences directes.

### 5.1 Première partie

#### Résumé

Les modèles photochimiques des atmosphères planétaires ont rarement considéré les incertitudes attachées aux différents paramètres cinétiques qu’ils considèrent. Pourtant, ces incertitudes photochimiques sont supposées être une des sources principales des contradictions existant encore entre les observations et les résultats théoriques. Dans cet article, nous présentons la première analyse de propagation des incertitudes spécifiquement attachées aux constantes de vitesse des

réactions thermiques, incluses dans un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan. Une méthode de Monte-Carlo a été utilisée pour introduire ces incertitudes dans l'objectif d'étudier leur influence sur les simulations théoriques de l'atmosphère de Titan. Des approximations grossières ont été adoptées concernant les processus physiques implémentés, afin de limiter le nombre de paramètres du modèle, et de nous permettre de déterminer spécifiquement l'importance des incertitudes sur les processus chimiques dans les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan et d'évaluer ainsi leur robustesse chimique. Nous discutons des implications de cette im-précision globale issue des constantes de vitesse des réactions thermiques, qui semble en effet assez conséquente pour mettre en doute toutes comparaisons entre les résultats théoriques et les observations, ainsi que leurs conclusions potentielles. Puisque les récentes missions, telles que la mission Cassini-Huygens, sont susceptibles d'inspirer un intérêt croissant pour de telles études comparatives, nos conclusions montrent qu'il est crucial de réformer notre manière de concevoir, et d'utiliser, les modèles photochimiques actuels dans le but de comprendre les divers processus survenant dans les atmosphères planétaires.

## Abstract

Uncertainties carried by the different kinetic parameters included in photochemical models of planetary atmospheres have rarely been considered even if they are supposed to be contributing mostly to the inconsistencies between observations and computed predictions. In this paper, we report the first detailed analysis of the propagation of uncertainties carried by the reactions rates coefficients included in an up-to-date photochemical model of Titan's atmosphere. Monte-Carlo calculations performed on these reaction rates coefficients were used to introduce their uncertainties in order to investigate their significance on the photochemical modeling of Titan's atmosphere. Crude approximations in the implemented physical processes were adopted to limit the number of free parameters, in order to pinpoint specifically the importance of chemical processes uncertainties in Titan's photochemical models and to evaluate their chemical robustness. We discuss the implications of these overall modeling uncertainties related to purely chemical rate coefficients, which seem important enough to question indeed any comparisons between theoretical models with observations and any potential conclusions subsequently inferred. Since the latest missions, such as Cassini-Huygens, are likely to induce an ever-increasing interest for such kind of comparing studies, our conclusions show that it is crucial to reform the way we think of, and use, current photochemical models to understand the processes occurring in the atmospheres of the outer Solar System.

## Chemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: consequences

E. Hébrard, M. Dobrijevic, Y. Bénilan, F. Raulin

*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA,  
CNRS-Université Paris XII-Université Paris VII UMR 7583), 94010 Créteil  
cedex, France*

*Laboratoire d'Aerodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux  
(L3AB/OASU, CNRS-Université Bordeaux 1 UMR 5804), BP 89, 33270 Floirac,  
France*

### 5.1.1 Introduction

In any scientific experiment, rigorous evaluation of the uncertainty is crucial. It is equally true for modeling studies of planetary atmosphere if we are to place confidence in the predicted results. Photochemical models of the giant planets and their satellites are indeed particularly sensitive to the imprecision carried by their different kinetic parameters enclosed as the low-temperature processes they illustrate are still poorly constrained by laboratory evidence and often need to be evaluated and/or estimated. This imprecision is even supposed to be contributing mostly to the discrepancies between observations and computed predictions.

Photochemistry of Titan's atmosphere has been arising in recent years an ever-increasing interest explained by the manifold importance of its most abundant minor constituent and most important photochemically active species, methane  $\text{CH}_4$ . Driven by its photodissociation at Lyman  $\alpha$  generating highly reactive radical species associated to a dense background  $\text{N}_2$  atmosphere, a complex and multiphasic organic chemistry is indeed flourishing, possibly even reminding of some processes of our prebiotic Earth's environment (Raulin and Owen (2002)). Despite the quality of numerous investigations dedicated to the description of its atmosphere (Yung et al. (1984); Toubanc et al. (1995); Lara et al. (1996); Lebonnois et al. (2001); Wilson and Atreya (2004)), theoretical models have been unable to simultaneously fit the various observations. Not so long ago, Lebonnois et al. (2001) pointed out that these observed discrepancies may have to be attributed indeed to problems in the adopted chemical scheme, which could be identified only by performing sensitivity studies.

Sensitivity studies applied on Titan's atmosphere were first restricted to 0D box modeling of laboratory experiments concerning hydrocarbon photochemistry (Smith (1999)). Wilson and Atreya (2000) studies focused in particular on methane photolysis influence on hydrocarbon chemistry and are based on recent studies which have not fully resolved the issue of its different product yields at Lyman  $\alpha$  (Mordaunt et al. (1993); Romani (1996); Smith and Raulin (1999)). Their investigations establish that hydrocarbon abundances at altitudes of existing observations are not sensitive to the choice of methane photolysis scheme and conclude that an updated chemical scheme is mainly accountable for discrepancies between theoretical models and observations of Titan's atmosphere. Even with its improved physical and chemical description - increasing the number of free parameters - and an appropriate eddy diffusion profile, the state-of-the-art Wilson and Atreya (2004) model leads to improved but not fully satisfactory fits with observational data. Lebonnois (2005) sensitivity studies, even if limited to benzene and aerosol production in Titan's and Jupiter's atmospheres, are found to be useful to bring more constraints on photochemical models and to locate difficulties in the chemical schemes. All

parameters in photochemical models are interdependent and the system as a whole is strongly non-linear. Thus, traditional sensitivity studies, by simply varying each parameter in turn, do not estimate the overall uncertainty in the computed results. For this reason, Monte-Carlo approaches in which all chemical parameters are perturbed randomly a large number of times according to a pre-defined probability distribution, are useful to achieve this goal.

Such Monte-Carlo inquiries on overall uncertainties estimation have already been devoted to the Earth's atmosphere (Stolarski et al. (1978); Thompson and Stewart (1991); Stewart and Thompson (1996)), hydrocarbon chemistry in Neptune's atmosphere (Dobrijevic and Parisot (1998)) and Saturn's atmosphere (Dobrijevic et al. (2003)), astrochemistry (Vasyunin et al. (2004); Wakelam et al. (2005, 2006)) and Titan's ionospheric chemistry (Carrasco et al. (2006)). Broadening the foremost Smith (1999) researches though restricted to 0D box approximations, Hébrard et al. (2005) preliminary sensitivity studies of the influence of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon neutral chemistry of Titan's atmosphere, showed that uncertainties in computed hydrocarbon concentrations can be very significant and must be systematically investigated prior to any meaningful comparisons between modeled and observed abundances. Following Dobrijevic and Parisot (1998) and Smith (1999) conclusions, they suggested that uncertainties would be greater in 1D models due to the possible propagation of uncertainties by vertical transport.

By reporting the study of the influence of purely chemical kinetics uncertainties on computed abundances in Titan's atmosphere, such an extension to a 1D photochemical model fruitfully improves Hébrard et al. (2005) calculations by including transport processes, as well as nitrogen- and oxygen-containing species updated chemistries.

Uncertainty propagation of purely chemical reactions performed on Hébrard et al. (2006a) updated model is applied here to the estimation of neutral abundances in Titan's atmosphere. Hébrard et al. (2006a) review provides moreover a detailed investigation of the photochemical sources of uncertainties in theoretical modeling and a better evaluation of these uncertainties at temperatures representative of Titan's atmospheric conditions. In the following, our 1D photochemical model is briefly presented before the diverse sources of uncertainties carried by theoretical photochemical models are outlined and the general method used for their estimation are laid out. Consequences of the intrinsic imprecision of the chemical parameters on the specific case of Titan's photochemistry are then laid out, confronted to available observations and discussed in the frame of Cassini-Huygens results.



### 5.1.2 Photochemical modeling of Titan's atmosphere

Our primary objective was to build a simple and tractable 1D model amenable to chemical uncertainty analysis. Crude approximations in the implemented physical processes were inevitably adopted to limit the number of free parameters, which nevertheless allowed us to pinpoint specifically the importance of chemical processes uncertainties in Titan's photochemical models and to evaluate their chemical robustness. In our 1D photochemical model extending from Titan's surface to 1300 km, abundances of any atmospheric species are governed by the altitude-dependent continuity-diffusion equation

$$\frac{dy_i}{dt} = P_i - y_i L_i - \frac{d\Phi_i}{dz} - C_i \quad (5.1)$$

where  $y_i$  is the concentration of species  $i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $P_i$  its chemical production ( $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ),  $L_i$  its chemical loss rate ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\Phi_i$  its vertical flux ( $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) and  $C_i$  its condensation factor. The coupled one-dimensional time-dependent continuity equations were solved using the Crank-Nicholson numerical method for 260 atmospheric levels with a vertical resolution of 5 km. A detailed description of hydrocarbon, nitriles and oxygen coupled photochemistry, both vertical eddy and molecular diffusion, and radiative transport (including Rayleigh scattering by  $\text{N}_2$  and aerosols absorption) were included. Calculations were performed for  $-10.7^\circ\text{S}$  latitude and  $-22.54^\circ$  solar declination, conditions relevant to Huygens probe entry in Titan's atmosphere on 14<sup>th</sup> January, 2005 for intended use of observational constraints. Our main goal was to study in what extent photochemical models are sensitive to the values of poorly-known photochemical parameters. Contrary to more elaborate models (Wilson and Atreya (2004); Lebonnois et al. (2001); Toubanc et al. (1995)), a fixed vertical structure, a fixed solar irradiance and a fixed eddy diffusion coefficient were used throughout our calculations in order to focus exclusively on the chemistry issue in Titan's atmosphere.

#### Physical inputs

Atmospheric parameters inputs ( $T$ ,  $P$ ,  $n$ ) were taken from Yelle et al. (1997) recommended engineering model which have been used for all pre-landing studies related to the Huygens probe. No doubt remains that an updated model will be established in the future for use with the Huygens entry and descent performance validation activities, but these adopted parameters were however found to be in good agreement with their in situ measurements by the Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI) aboard the Huygens probe (Fulchignoni et al. (2005)). An external water  $\text{H}_2\text{O}$  flux equal to  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Feuchtgruber et al. (1997)) was adopted to account for the water influx arising from micrometeorites initiating oxygen chemistry in Titan's atmosphere. We assumed a zero flux as an upper boundary condition for most other species,

except for atomic hydrogen H and molecular hydrogen H<sub>2</sub>, which were allowed to escape with velocities following Jean's thermal escape mechanism  $v_H = 2.54 \times 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $v_{H_2} = 5.90 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ , without taking nonthermal escape processes into account despite recent developments on this matter (Yelle et al. (2006)). At the lower boundary, nitrogen N<sub>2</sub> and methane CH<sub>4</sub> mole fractions were taken from Yelle et al. (1997) model and respectively set to 0.95 and  $3.0 \times 10^{-2}$ . The mole fraction of carbon monoxide CO at the surface was assumed to be  $5.2 \times 10^{-5}$  on the basis of the Gurwell and Muhleman (2000) high resolution ground-based interferometric observations. Molecular hydrogen H<sub>2</sub> mole fraction was assumed to be fixed at  $1.1 \times 10^{-3}$  following Samuelson et al. (1997).

Using a radiative transfer program adapted from Dobrijevic et al. (2003), the incident solar flux at every level in the atmosphere  $F(\lambda, z)$  was calculated as a function of the diurnally averaged unattenuated solar flux at the top of the atmosphere  $F_\infty(\lambda)$  (taken from Floyd et al. (1998)). Molecular absorption, N<sub>2</sub> Rayleigh scattering and absorption by the aerosols were considered in these calculations. Focusing only on the issue brought by the chemical uncertainties in the models, we chose to neglect aerosols diffusion to adopt the Yung et al. (1984) approximation concerning aerosols absorption.

Nitrile compounds formation is initiated in Titan's reducing atmosphere by N<sub>2</sub> dissociation, proceeding mostly through direct EUV photolysis and galactic cosmic ray (GCR) absorption (Lara et al. (1996)). With their refined treatment of UV (80-100 nm), EUV (< 80 nm), soft X-rays (< 5 nm) and photoelectrons (< 80 nm) -induced N<sub>2</sub> dissociation, Lara et al. (1999) found the N(<sup>2</sup>D) and N(<sup>4</sup>S) total production rates to be very similar at all altitudes, although the partial contributions from solar radiation (> 80 nm) and photoelectrons (< 80 nm) are somewhat different. We therefore adopted an overall  $N_2 + h\nu \longrightarrow N(^4S) + N(^2D)$  scheme. Cosmic ray-induced N<sub>2</sub> dissociation at lower altitudes was treated using the simplified Lara et al. (1996) model, neglecting the entire cascading energy deposition developed by Capone et al. (1983). Effect of magnetospheric electrons was neglected in our simplified description of the N<sub>2</sub> dissociation, as supported by Toubanc et al. (1995).

Such temperature conditions exist in Titan's lower stratosphere that many gaseous compounds become saturated. In a first approximation validated by Lara et al. (1996), compounds were assumed to condense out according to their own saturation vapour pressures. Saturation laws were taken from Sagan and Thompson (1984), Reid et al. (1988), Moses et al. (1992) and Moses et al. (2000). The condensing compounds, namely CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, HCN, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, were then assumed to follow their saturation law below the condensation level, without any supersaturation nor reevaporation allowed.

Molecular diffusion coefficients are often provided as measurements of diffusivity in a two constituents medium. However Titan's atmosphere is not a binary mixture of gases, but is rather composed of many constituents. Lack of experimental measurements available for each parameter involved however compelled us to consider only its two most abundant species, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. Following the convenient method recommended by Fuller et al. (1966), the molecular diffusion coefficient  $D_{i,j}$  (in cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) of species  $i$  in species  $j$  was taken as:

$$D_{i,j} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P \sqrt{M_{ij}} \left[ (\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3} \right]^2} \quad (5.2)$$

where  $P$  is the pressure in bar,  $T$  the temperature in K,  $M_{ij}$  the reduced molecular mass in g.mol<sup>-1</sup>.  $(\Sigma_v)_i$  and  $(\Sigma_v)_j$  are calculated by summing the different atomic diffusion volumes of species  $i$  and  $j$ , respectively (Reid et al. (1988)). The molecular diffusion coefficient of component  $i$  in Titan's atmosphere considered here as a binary mixture  $D_{i,(CH_4,N_2)}$  (in cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) was thus calculated following Blanc's law (Blanc (1908)):

$$D_{i,(CH_4,N_2)} = \left( \frac{\xi_{CH_4}}{D_{i,CH_4}} + \frac{\xi_{N_2}}{D_{i,N_2}} \right)^{-1} \quad (5.3)$$

where  $\xi_{CH_4}$  and  $\xi_{N_2}$  are the mole fractions of methane CH<sub>4</sub> and molecular nitrogen N<sub>2</sub> respectively. The eddy diffusion coefficient  $K(z)$  (in cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) usually acts as a free parameter that must be usually estimated to fit observations. Four different eddy diffusion coefficients were sensitivity tested: Hidayat et al. (1997) profile, inferring a low homopause level from their millimeter observations of HCN vertical profile in much of the lower regions of the atmosphere; Strobel et al. (1992) profile, inferring a higher homopause level around 1000 km from their analysis of Voyager UVS solar occultation and airglow data; Toubanc et al. (1995) profile, developing their profile based on Toon et al. (1992) profile adapted to fit Tanguy et al. (1990) HCN distribution and Voyager UVS data for methane CH<sub>4</sub>; and, finally, our own processing of the Ion-Neutral Mass Spectrometer densities measurements aboard Cassini during Ta flyby (Waite et al. (2005)), adequately fitting INMS data by assuming a constant value of  $4.2 \times 10^9$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> above the homopause with an exponential decrease at lower altitudes to reach Yung et al. (1984) value on the surface. This approach allows our calculations to cover much of the eddy diffusion profiles suggested previously (see Fig. 5.1 and Wilson and Atreya (2004) for a complete review). Hidayat et al. (1997) and Strobel et al. (1992) profiles appear to be mean profiles compared to these various profiles, among them Toubanc et al. (1995) profile, or inferred from the latest INMS observations (Waite et al. (2005)).

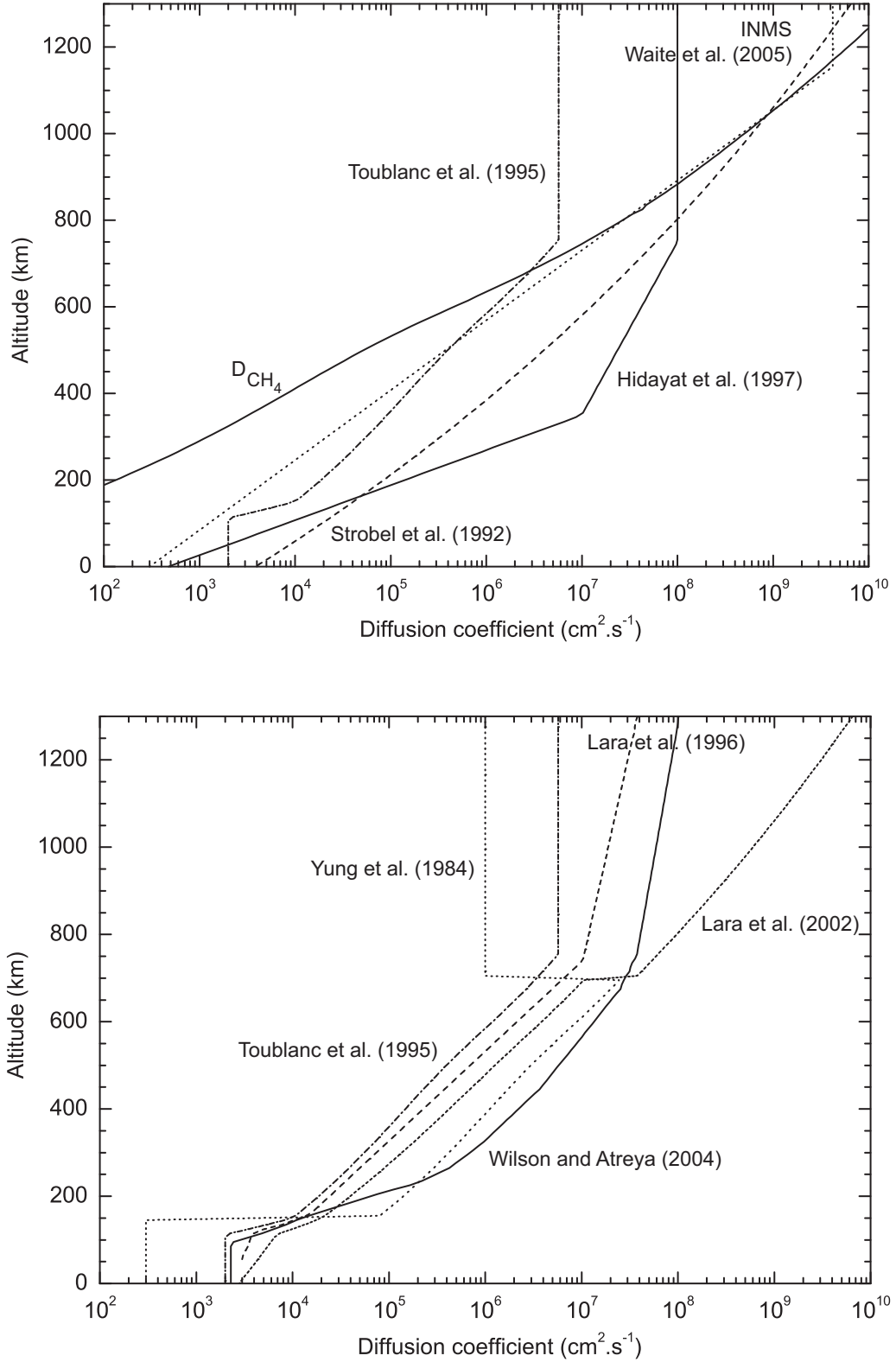


Figure 5.1: (*Top*) Plots of tested eddy diffusion profiles - the Hidayat et al. (1997) (solid line), the Strobel et al. (1992) profile (dashed line), the Toublanc et al. (1995) profile (dot dashed line), and our INMS-derived profile Waite et al. (2005) (dotted line). The methane molecular diffusion coefficient profile is also included. (*Bottom*) Eddy diffusion profiles from various photochemical models - Wilson and Atreya (2004) (solid line), Lara et al. (2002) profile (short dotted line), Lara et al. (1996) profile (dashed line), Toublanc et al. (1995) profile (dot dashed line), and Yung et al. (1984) profile (dotted line)

### Photochemical scheme

Hébrard et al. (2006a) chemical scheme is based upon updated chemical rate coefficients and cross sections appropriate for the atmospheric conditions on Titan from up-to-date available literature. Our model thus calculated abundances for 127 different hydrocarbon, nitrile and oxygen species involved in 676 different chemical reactions and 69 photodissociation processes. Our selected wavelengths range excluded any electronic impact-induced chemistry only effective at EUV wavelength.

Following Lara et al. (1996) conclusions according to which nitrogen- and oxygen-containing species chemistries in Titan's atmosphere modeling is very dependent on the distribution of hydrocarbon compounds, whereas hydrocarbon chemistry is much less dependent on the distribution of nitrogen- and oxygen-containing species, Hébrard et al. (2006a) focused while building their chemical scheme on the photochemical formation of  $C_2$ ,  $C_3$  and  $C_4$  compounds in general, the aromatic compound  $C_6H_6$  and polyynes up to  $C_8H_2$ . In order to focus specifically on the significance of gaseous phase chemical uncertainties, we chose not to detail the chemical transition from these simple molecules towards aerosol particle in the context of Titan's atmosphere as investigated in Lebonnois et al. (2002). Formation of these larger molecules was thus considered only through the formation of a product species SOOT, in order to avoid any inconsistencies in carbon conservation. Moreover, many more species and reactions may exist than are explicitly considered in our chemical scheme, and that is already a source of systematic errors. They can tentatively be estimated by simply enumerating the different reactions according to the number of carbons in the parent compound, as described as crosses on Fig. 5.2. Despite the fairly limited number of species implemented in Hébrard et al. (2006a) chemical scheme, the total number of reactions generated to describe the full set of photochemical processes on Titan can be extremely large. According to Aumont et al. (2005), this total number of reactions may follow an exponential distribution, with a growth factor depending on the different functionalities considered in our reacting species. Fig. 5.2 states that even if our reactions involving the smallest species may be governed by such kind of exponential law (continuous line), there is however an obvious and deep lack of information regarding the larger species.

A major limitation in constructing accurate atmospheric models of the outer planets and their moons is the availability of low-temperature, low-pressure kinetic data. Indeed, most of the relevant experimental research has been motivated by the importance of hydrocarbon chemistry in combustion studies. The majority of published results describe therefore chemical systems different from the ones that can be found in the stratosphere of Titan, where appropriate conditions are  $T = 71\text{--}175\text{ K}$ ,  $P < 0.2\text{ Torr}$  and  $N_2$  as background atmosphere. Most

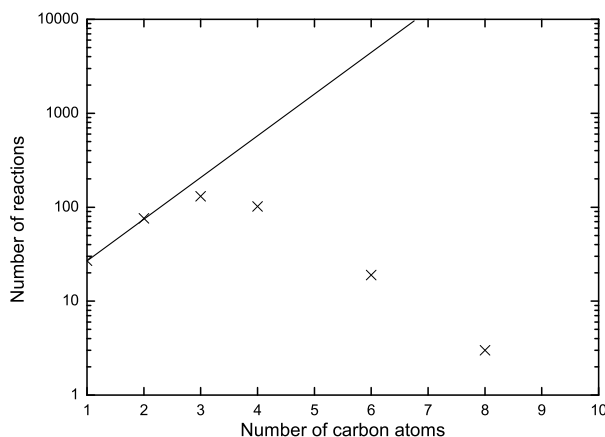


Figure 5.2: *Number of reactions considered in our chemical scheme of Titan's atmosphere. The line shows the exponential law governing the number of reactions involving the smallest species*

photochemical reaction rate coefficients have indeed scarcely been determined in a temperature range representative of Titan's atmosphere, and their extrapolation to such low temperatures is therefore uncertain. For many recombination reactions moreover, only the high pressure limiting rate constants are available and the buffer gases are almost never  $N_2$  as it should be for simulating Titan's chemistry. The identities of product species are finally rarely determined along with the measurements of kinetic rate constants nor are quantum yields for formation of neutral product species often reported when photodissociation cross sections are published. Fortunately, literature, when available, sometimes offer estimates based on various chemical arguments. It is important however to keep in mind the natural tendency to use photochemical rate constants allowing the model to best match the data. For their review, Hébrard et al. (2006a) paid therefore a particular attention to rely on the latest and/or more reliable experimental data available in the literature, insofar as conflicting conclusions had been raised previously. Their qualifying statements were reported as a way of testifying to some extent the overall uncertainties in their reaction model, and were used as they are in this paper.

### 5.1.3 Uncertainties and Monte-Carlo simulation

#### Uncertainties in photochemical models

First of all, we assumed that the basic parameters of our photochemical model along with the reaction scheme are well-known, implying that the background atmosphere model, the solar irradiation and specially the eddy diffusion coefficient are all well constrained. The intrinsic imprecision carried by our photochemical model arises thus mostly from the uncertainties in the photochemical parameters used. We must emphasize that, in spite of being obviously restricted

to crude physical approximations, this ideal case allowed us to evaluate the imprecision specifically generated by the photochemical kinetic data already implemented in our chosen chemical scheme.

### Photodissociation rates uncertainty

Photodissociation rates  $J_i(z)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) at the altitude  $z$  of the different absorbing species  $i$  included in the model can be computed in the range of wavelength  $[\lambda_1, \lambda_2]$  as

$$J_i(z) = \sum_j \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{i,j}(\lambda) \sigma_i(\lambda) F(\lambda, z) d\lambda \right) \quad (5.4)$$

which requires beforehand the determination of their absorption cross-sections  $\sigma_i(\lambda)$ , their different photodissociation pathways  $j$  characterized by quantum yields  $q_{i,j}(\lambda)$  and the incident solar UV flux at every level in the atmosphere  $F(\lambda, z)$  as well. Specific inaccuracies in both photoabsorption cross-sections and quantum yields determination as well as imprecision carried by incident solar flux calculations result then inevitably in uncertainties in photolysis rates  $J_i(z)$ . Mainly because of the feedback between the abundances and the photodissociation processes in the actinic flux calculation, these uncertainties would be however difficult to evaluate without an extensive investigation beyond the frame of the present study. In order to focus specifically on the purely chemical sources of uncertainty, we chose indeed to make the assumption that the different photodissociation processes used in our model are quite well quantified. Effects of these specific uncertainties on computed abundances have yet to be investigated in a foregoing research. For the calculations considered in this paper, the photoabsorption cross sections and quantum yields were incorporated at the lowest temperature available in a given wavelength range.

### Reaction rates uncertainty estimation

Reaction rates and their uncertainties are supposed to be constrained within the temperature range of their experimental and/or theoretical determination, which is often not representative of Titan's altitude-dependent temperatures. The UMIST99 database for astrochemistry<sup>1</sup> Le Teuff et al. (2000) provides such information, but for conditions representative of the interstellar medium and with a lower level of precision, as rate coefficients are classified in only four categories of precision: within 25%, 50%, 100% and 900%. NASA JPL panel data evaluation (Sander

---

<sup>1</sup><http://www.udfa.net>

et al. (2003)) or the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) evaluation (Atkinson et al. (1999)) are restricted to the 200-400 K temperature range, optimized as they are indeed for Earth chemistry (conditions, species). Baulch et al. (2005) latest critical evaluation of kinetic data is restricted for combustion modeling and thus only for temperature above 298 K. Extrapolating uncertainties at low temperatures is indeed another source of uncertainty.

As previously pointed out, Hébrard et al. (2006a) review not only gave us the parameters to calculate the standard set of coefficients  $k_i$  for bi- and trimolecular reactions at temperatures adapted for describing Titan's atmosphere, but provided us moreover with some additional parameters quantifying their temperature-dependent uncertainties in the same representative range. Their estimate of the uncertainty of the reaction rate  $k_i$  at any given temperature,  $F_i(T)$ , may be obtained from the following expression adapted from Sander et al. (2003):

$$F_i(T) = F_i(300 \text{ K}).e^{g_i(\frac{1}{T} - \frac{1}{300})} \quad (5.5)$$

where  $F_i(300 \text{ K})$  is the uncertainty in the rate constant  $k_i$  at  $T = 300 \text{ K}$ .  $F_i = 1.25$  means a precision of  $k_i$  within 25%,  $F_i = 1.5$  within 50% ,  $F_i = 2$  within 100%, etc. The coefficient  $g_i$  has been defined in Hébrard et al. (2006a) evaluation for use with  $F_i(300 \text{ K})$  in the above expression to obtain the rate constant uncertainty at different temperatures. Both uncertainty factors,  $F_i(300 \text{ K})$  and  $g_i$ , do not necessarily result from a rigorous statistical analysis of the available data. Rather, they have been evaluated to construct the appropriate uncertainty factor,  $F_i(T)$ , following an approach based on the fact that rate constants are almost always known with a minimum uncertainty at room temperature, supposedly constant within the temperature range of experiments but not within the temperature range of interest to the study of planetary atmospheres.

More details on such adopted uncertainty limits, as a function of temperature, as inferred from Hébrard et al. (2006a) review and implemented in our Monte-Carlo study, can be found in their paper and will not be repeated here. Hébrard et al. (2006a) paper display the whole set of adopted nominal reaction rates along with their uncertainty parameters. The adopted uncertainty factors at room temperature  $F_i(300 \text{ K})$  range from 1.1 to 12 and their attached "uncertainty-extrapolating" coefficients  $g_i$  from 30 to 600. These assigned uncertainties represent Hébrard et al. (2006a) own subjective assessment we chose here to follow.



### Monte-Carlo method

To include these chemical kinetic uncertainties and investigating their effect on modeled abundances in Titan's atmosphere, we implemented a Monte-Carlo procedure developed by (Dobrijevic and Parisot (1998); Dobrijevic et al. (2003)) to study the gas-phase chemistry of the atmospheres of the giant planets (see Fig. 5.3). This method was itself adapted from earlier studies dedicated to terrestrial stratospheric chemistry (Stolarski et al. (1978); Thompson and Stewart (1991); Stewart and Thompson (1996)) and subsequently applied to Titan (Smith et al. (1998); Hébrard et al. (2005)) and the interstellar medium (Vasyunin et al. (2004); Wakelam et al. (2005, 2006)).

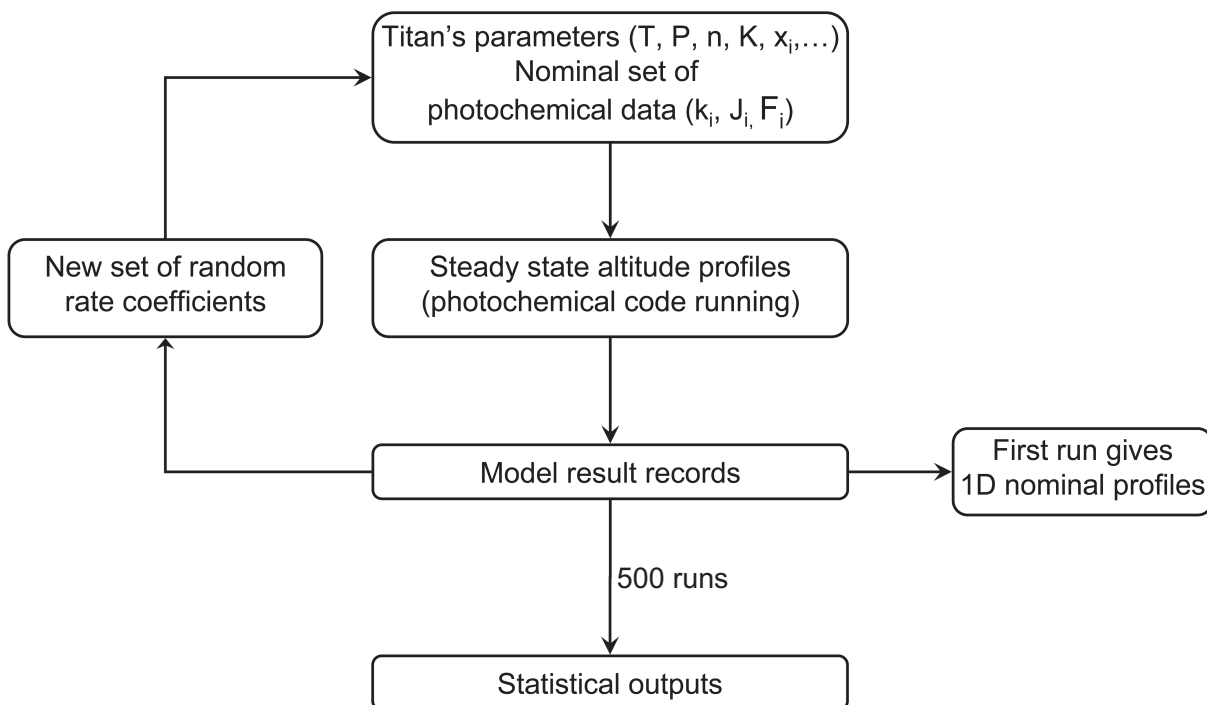


Figure 5.3: Schematic representation of the Monte-Carlo method used to study the effect of chemical uncertainties on Titan's atmosphere modeling (adapted from Dobrijevic et al. (2003))

We assumed that reaction rate coefficients  $k_i$  could be considered as random variables, log-normally distributed over an uncertainty range centered on the recommended rate coefficient  $k_{0i}$  (Stewart and Thompson (1996)) and generated as:

$$\log(k_i) = \log(k_{0i}) + \epsilon_i \log(F_i) \quad (5.6)$$

where  $\epsilon_i$  is a random number normally distributed with null mean and unity standard deviation and  $F_i$  is the temperature-dependent uncertainty factor attached to the  $i^{th}$  reaction rate. Our

approach implied that each reaction rate coefficient  $k_i$  was perturbed randomly following a lognormal distribution with a standard deviation  $\log(F_i)$ . The probability to find  $k_i$  between  $\frac{k_{0i}}{F_i}$  and  $k_{0i} \times k_i$  is then 68.3%. Rate values greater than  $2\log(F_i)$  were however rejected in order to dismiss extreme values of  $k_i$ . We insured moreover that any randomized reaction rate coefficient generated could not be higher than reactivities diffusion speed occurring in Titan's atmosphere. Calculations based on mere kinetic theory of gases gives as an absolute limit rate in pure  $N_2$  for the different temperatures considered:

$$k_D(z) = 5.19 \times 10^{-11} \sqrt{T(z)} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.7)$$

The set of continuity equations were then integrated with each set of rate coefficients to a given time (one Titan year =  $10^9$  s) in order to insure calculations convergence towards near steady-state conditions.

#### 5.1.4 Results of uncertainties analysis and discussion

##### Uncertainties on abundances

Propagation of uncertainties in chemical rate coefficients on photochemical model results in Titan's atmosphere are now examined in detail. Fig. 5.4, Fig. 5.5, Fig. 5.6 and Fig. 5.7 display the results for some of the major products of methane  $CH_4$ /nitrogen  $N_2$ /oxygenated compounds combined photochemistry in Titan's atmosphere: methane  $CH_4$ , acetylene  $C_2H_2$ , ethylene  $C_2H_4$ , ethane  $C_2H_6$ , methylacetylene  $CH_3C_2H$ , propane  $C_3H_8$ , diacetylene  $C_4H_2$  and benzene  $C_6H_6$  for hydrocarbons; hydrogen cyanide  $HCN$ , acetonitrile  $CH_3CN$ , cyanoacetylene  $HC_3N$  and cyanogen  $C_2N_2$  for nitriles, water  $H_2O$  and carbon dioxide  $CO_2$  for oxygenated compounds. 500 profiles were drawn as a function of altitude along with their nominal profiles inferred from our photochemical model. Abundances retrieved by available observations are also indicated, and subsequently detailed.

We chose to display directly our computed raw distributions rather than the post-processed mean abundances profiles with associated standard deviation profile. Indeed, any information carried by outstanding profiles may be significantly representative of the robustness of our Titan's atmospheric model and any statistical treatment would conceal part of it. For example, most of the unsaturated compounds (acetylene  $C_2H_2$ , ethylene  $C_2H_4$ , methylacetylene  $CH_3C_2H$  and cyanoacetylene  $HC_3N$ ) display a few outstanding profiles extending over several orders of magnitude. Table 1 summarizes however some statistical results obtained after the numerical treatment described in the appendix. It displays the mean abundance  $y_i^\dagger(z)$  and its attached uncertainty factor  $F_{y_i}(z)$  for some of the most abundant neutrals at 200 km, 800 km and 1200

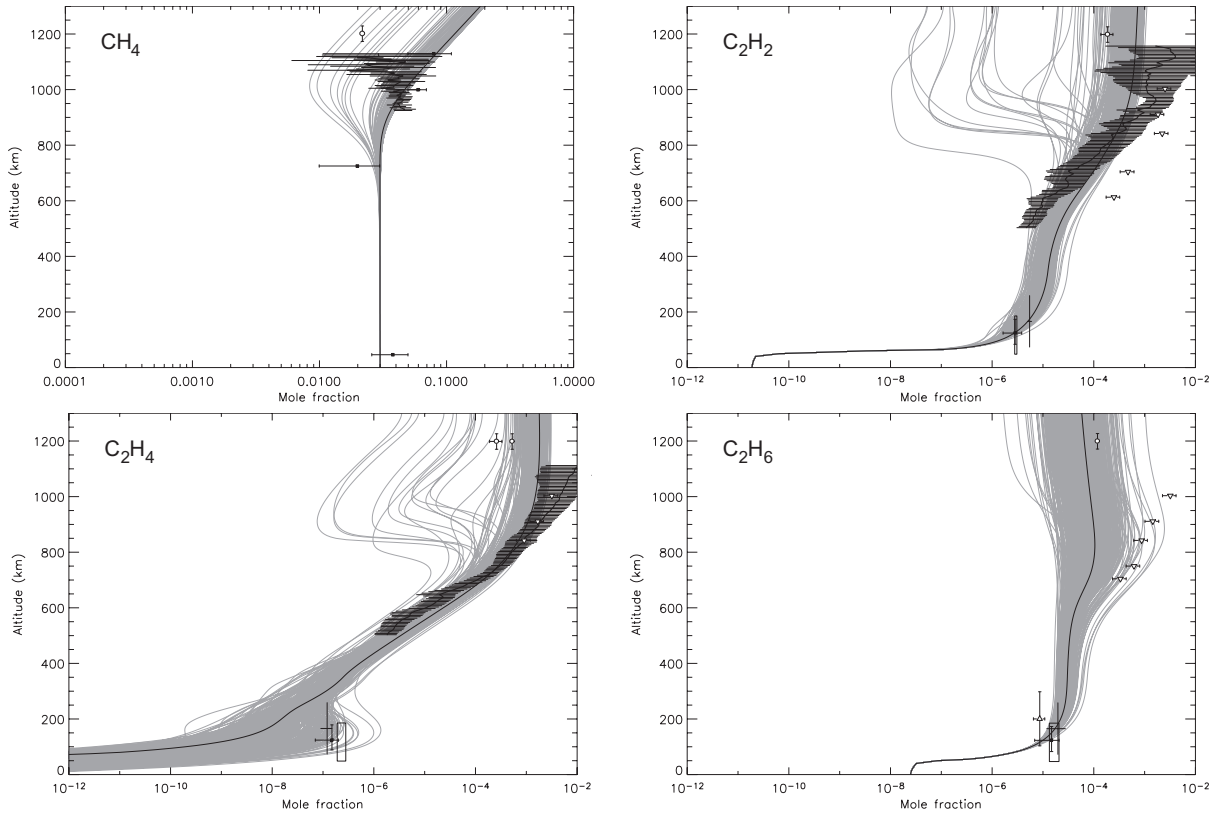


Figure 5.4: *Hydrocarbons profiles (1/2) obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) eddy diffusion profile. Different observed abundances have also been indicated with error bars in abundance and altitude. Boxes represent the Cassini CIRS observations Flasar et al. (2005), white triangled bars the Cassini UVIS observations Shemansky et al. (2005), white circled reticles the Cassini INMS observations Waite et al. (2005), black reticles the ISO observations Coustenis et al. (2003), horizontal lines the Vervack et al. (2004) reanalysis of Voyager UVS observations, black squared reticles the Voyager IRIS observations close to Titan's equator Coustenis and Bézard (1995). For  $\text{C}_2\text{H}_6$ , the white triangled reticles represent Livengood et al. (2002) IRHS-IRTF observations.*

km. As expected, methane  $\text{CH}_4$  is the major component, common to the three altitudes, but is also the most accurate component in our model, with a relative uncertainty  $F_{\text{CH}_4}$  ranging from 0 at 200 km to 22% at 1200 km. Titan's atmospheric model is relatively well constrained for methane  $\text{CH}_4$ , insofar as we only considered purely chemical uncertainties, since it is largely inert and may be mainly distributed through diffusive processes. Numerous heavy species have a poorly known chemistry that induces inevitably large uncertainties in their densities. Most of their uncertainty factors range from 2 to 6 at all altitudes, reaching a value of about 40 for diacetylene  $\text{C}_4\text{H}_2$  and triacetylene  $\text{C}_6\text{H}_2$ . This highlights the need for improving our knowledge about the reactivity and the formation processes of these compounds.

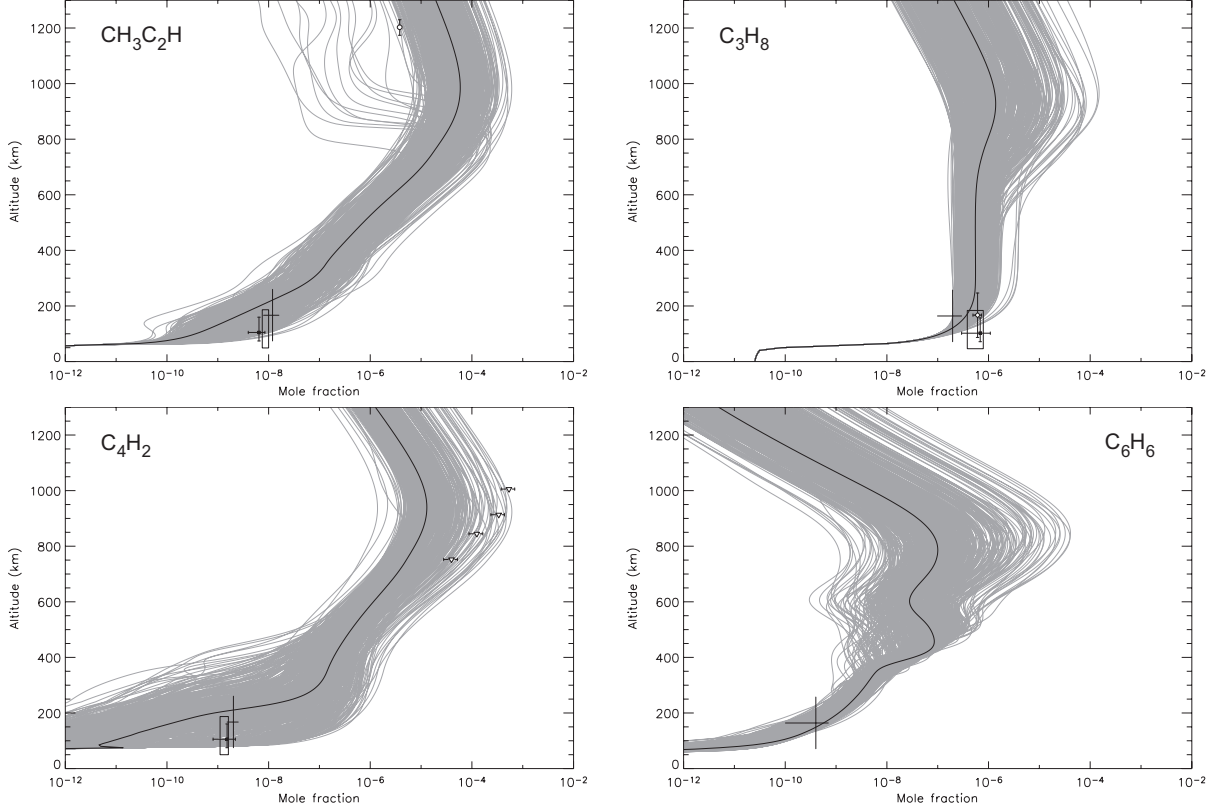


Figure 5.5: *Hydrocarbons profiles (2/2) obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) eddy diffusion profile. Different observed abundances have also been indicated with error bars in abundance and altitude. Boxes represent the Cassini CIRS observations Flasar et al. (2005), white triangled bars the Cassini UVIS observations Shemansky et al. (2005), white circled reticles the Cassini INMS observations Waite et al. (2005), black reticles the ISO observations Coustenis et al. (2003), horizontal lines the Vervack et al. (2004) reanalysis of Voyager UVS observations, black squared reticles the Voyager IRIS observations close to Titan's equator Coustenis and Bézard (1995). For  $\text{C}_3\text{H}_8$ , the white diamond-shaped reticles represent the Roe et al. (2003) TEXES-IRTF observations.*

These results clearly state that computed abundance profiles are extremely affected by the uncertainties carried by the chemical reaction rates. The situation can be very different depending on the compound and altitude considered, and from one run to another, the slope of each abundance profile can be either pretty uniform or very altered. No correlation was found between abundances  $y_i(z)$  and relative uncertainties  $F_{y_i}(z)$ , meaning that larger uncertainties cannot be assigned exclusively to minor compounds. Some tendencies related to the compound family can however be highlighted.

Globally, the heavier the compound gets, the lower its abundance is. For example,  $y_{\text{C}_2\text{H}_2}^\dagger(z) < y_{\text{C}_4\text{H}_2}^\dagger(z) < y_{\text{C}_6\text{H}_2}^\dagger(z)$ ,  $y_{\text{CH}_4}^\dagger(z) < y_{\text{C}_2\text{H}_4}^\dagger(z) < y_{\text{C}_3\text{H}_4}^\dagger(z)$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_6}^\dagger(z) < y_{\text{C}_3\text{H}_6}^\dagger(z) < y_{\text{C}_4\text{H}_6}^\dagger(z)$ ,  $y_{\text{C}_3\text{H}_8}^\dagger(z) < y_{\text{C}_4\text{H}_8}^\dagger(z)$  and  $y_{\text{HCN}}^\dagger(z) < y_{\text{CH}_3\text{CN}}^\dagger(z) < y_{\text{C}_2\text{N}_2}^\dagger(z)$  whatever the altitude  $z$  is, or  $y_{\text{H}_2\text{O}}^\dagger(1200 \text{ km}) <$

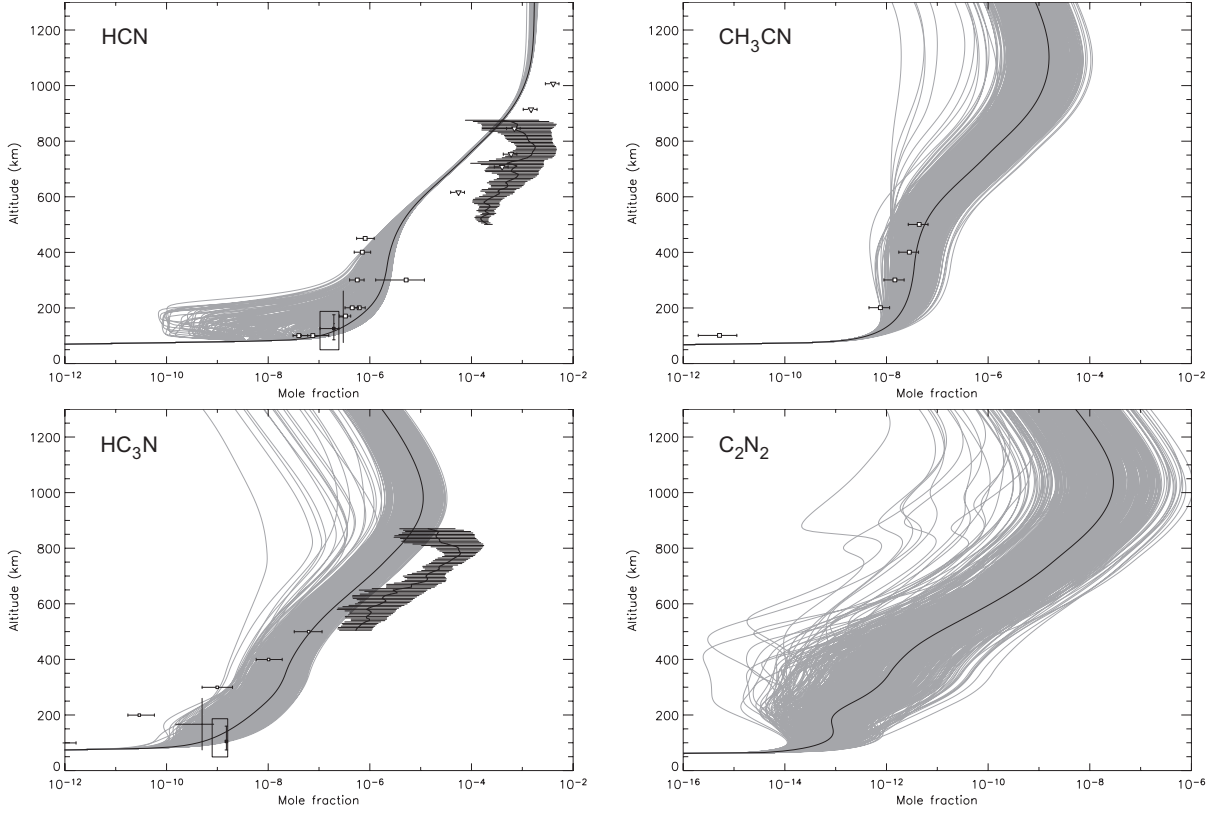


Figure 5.6: Nitriles profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) eddy diffusion profile. Different observed abundances have also been indicated with error bars in abundance and altitude. Boxes represent the Cassini CIRS observations Flasar et al. (2005), white triangled bars the Cassini UVIS observations Shemansky et al. (2005), black reticles the ISO observations Coustenis et al. (2003), horizontal lines the Vervack et al. (2004) reanalysis of Voyager UVS observations, black squared reticles the Voyager IRIS observations close to Titan's equator Coustenis and Bézard (1995) and white squared bars the Marten et al. (2002) and Tanguy et al. (1990) IRAM observations.

$y_{\text{CO}}^{\dagger}(1200 \text{ km}) < y_{\text{CO}_2}^{\dagger}(1200 \text{ km})$ . There are numerous exceptions ( $y_{\text{C}_4\text{H}_6}^{\dagger}(z)/y_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\dagger}(z)$ ,  $y_{\text{C}_2\text{N}_2}^{\dagger}(z)/y_{\text{C}_4\text{N}_2}^{\dagger}(z)$ ,  $y_{\text{CO}_2}^{\dagger}(z)/y_{\text{H}_2\text{CO}}^{\dagger}(z)$ ) the interpretations of which are deeply rooted within the chemical scheme and the physical processes involved. When dealing moreover with a specific compound family, the heavier the compound gets, the larger its abundance uncertainty is, especially in their specific region of formation. It is the case for the alkanes  $F_{y_{\text{CH}_4}}(200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}(200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}(200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}(200 \text{ km})$ , the alkenes  $F_{y_{\text{C}_2\text{H}_4}}(200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_3\text{H}_6}}(200 \text{ km})$ , the alkynes  $F_{y_{\text{C}_2\text{H}_2}}(1200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_3\text{H}_4}}(1200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_4\text{H}_6}}(1200 \text{ km})$  and the polyynes  $F_{y_{\text{C}_4\text{H}_2}}(200 \text{ km}) < F_{y_{\text{C}_6\text{H}_2}}(200 \text{ km})$ . Processes leading to the production and destruction of complex compounds imply numerous reaction or photodissociation processes displaying often larger  $F_i(300 \text{ K})$  and  $g_i$  uncertainty factors. As expected, an increased complexity in the production and/or destruction processes thus increases leads to even more imprecise abundances.

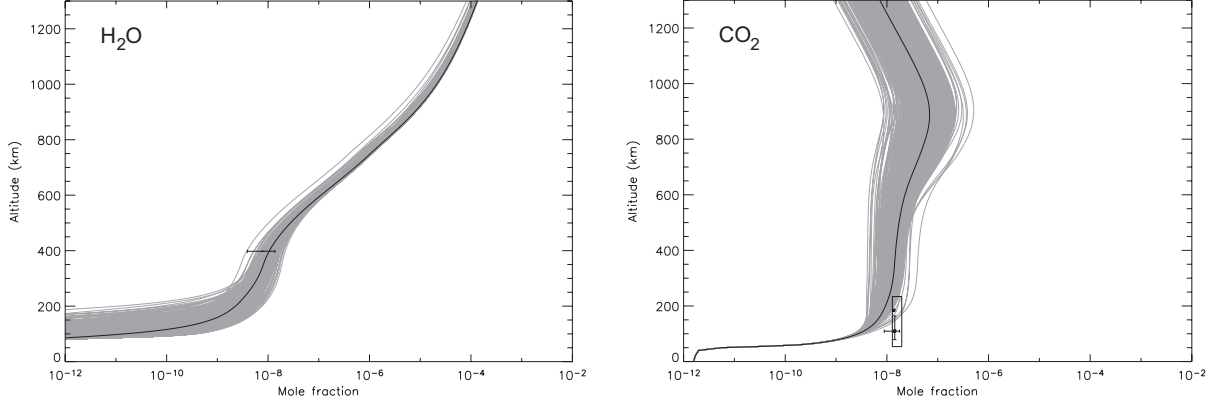


Figure 5.7: Oxygenated compounds profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) eddy diffusion profile. Different observed abundances have also been indicated with error bars in abundance and altitude. Boxes represent the Cassini CIRS observations Flasar et al. (2005), black bars and black reticles the ISO observations Coustenis et al. (1998), black squares and black squared reticles the Voyager IRIS observations close to Titan's equator Coustenis et al. (1998); Coustenis and Bézard (1995).

200 km			800 km			1200 km		
Compound	$y_i^\dagger(z)$	$F_i(z)$	Compound	$y_i^\dagger(z)$	$F_i(z)$	Compound	$y_i^\dagger(z)$	$F_i(z)$
CH <sub>4</sub>	$3.00 \times 10^{-2}$	1.00	CH <sub>4</sub>	$3.02 \times 10^{-2}$	1.04	CH <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-1}$	1.22
CO	$5.20 \times 10^{-5}$	1.00	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$3.73 \times 10^{-4}$	1.59	HCN	$1.64 \times 10^{-3}$	1.06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2.10 \times 10^{-5}$	1.14	HCN	$1.60 \times 10^{-4}$	1.03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.34 \times 10^{-3}$	2.17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$5.69 \times 10^{-6}$	1.30	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$1.45 \times 10^{-4}$	1.80	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$4.06 \times 10^{-4}$	3.56
HCN	$4.59 \times 10^{-7}$	5.45	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$9.08 \times 10^{-5}$	2.12	H <sub>2</sub> O	$7.90 \times 10^{-5}$	1.05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$4.57 \times 10^{-7}$	1.51	CO	$5.20 \times 10^{-5}$	1.00	CO	$4.81 \times 10^{-5}$	1.00
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$4.36 \times 10^{-8}$	1.79	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$2.80 \times 10^{-5}$	2.41	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$4.80 \times 10^{-5}$	2.30
CH <sub>3</sub> CN	$2.02 \times 10^{-8}$	1.55	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$1.17 \times 10^{-5}$	2.78	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$3.44 \times 10^{-5}$	2.92
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$2.00 \times 10^{-8}$	3.98	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$9.33 \times 10^{-6}$	2.49	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$2.39 \times 10^{-5}$	3.27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.99 \times 10^{-8}$	3.04	HC <sub>3</sub> N	$2.32 \times 10^{-6}$	2.18	CH <sub>3</sub> CN	$9.70 \times 10^{-6}$	2.91
CO <sub>2</sub>	$8.90 \times 10^{-9}$	1.26	H <sub>2</sub> O	$2.04 \times 10^{-6}$	1.10	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$7.69 \times 10^{-6}$	2.88
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$8.80 \times 10^{-9}$	2.86	CH <sub>3</sub> CN	$1.41 \times 10^{-6}$	2.79	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$3.61 \times 10^{-6}$	2.42
HC <sub>3</sub> N	$2.59 \times 10^{-9}$	2.45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$1.13 \times 10^{-6}$	3.07	HC <sub>3</sub> N	$2.51 \times 10^{-6}$	2.79
H <sub>2</sub> O	$1.90 \times 10^{-9}$	1.95	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.88 \times 10^{-7}$	4.18	H <sub>2</sub> CO	$4.52 \times 10^{-7}$	1.83
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$1.84 \times 10^{-9}$	37.40	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$1.40 \times 10^{-7}$	5.93	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$4.14 \times 10^{-7}$	4.65
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$8.41 \times 10^{-10}$	1.48	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$1.23 \times 10^{-7}$	6.07	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$4.46 \times 10^{-8}$	6.85
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$6.25 \times 10^{-10}$	7.22	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$1.21 \times 10^{-7}$	4.93	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$2.43 \times 10^{-8}$	12.52
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$5.00 \times 10^{-10}$	2.59	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	$1.19 \times 10^{-7}$	4.88	CO <sub>2</sub>	$1.29 \times 10^{-8}$	2.01
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$1.92 \times 10^{-11}$	2.96	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$5.76 \times 10^{-8}$	7.79	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$7.75 \times 10^{-9}$	5.78
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	$6.85 \times 10^{-12}$	42.00	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$5.43 \times 10^{-8}$	2.12	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$6.25 \times 10^{-9}$	5.81
H <sub>2</sub> CO	$1.68 \times 10^{-12}$	3.26	CO <sub>2</sub>	$5.11 \times 10^{-8}$	1.94	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	$5.83 \times 10^{-9}$	4.57
C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$1.76 \times 10^{-13}$	2.62	H <sub>2</sub> CO	$3.02 \times 10^{-8}$	1.82	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$2.95 \times 10^{-9}$	2.85
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$8.34 \times 10^{-14}$	4.57	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$2.39 \times 10^{-9}$	6.24	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$8.21 \times 10^{-11}$	7.58

Table 5.1: Mean abundances and uncertainty factors of the most abundant neutral compounds in Titan's atmosphere at 200, 800 and 1200 km

Hébrard et al. (2005), following Dobrijevic and Parisot (1998) and Smith (1999), suggested that uncertainties would be greater in 1D models as compared to 0D models due to the possible propagation of uncertainties by vertical transport. Confronted to our own results, this statement

seems to be somewhat revised since such obvious conclusions can hardly be inferred by comparisons between their 0D profiles and our own. Firstly, whereas 0D abundances for unsaturated hydrocarbons were fairly invariant in the high-altitude regions dominated mostly by methane photolysis ( $\geq 600$  km), 1D uncertainties profiles may be as globally extended in this same region for both saturated and unsaturated compounds. This effectively suggests that including vertical transport processes in our calculations indeed allowed the uncertainties to propagate towards higher altitudes. Secondly, 0D uncertainties were globally more important for both saturated and unsaturated hydrocarbons in the low-altitude low-temperature regions dominated by unsaturated compounds photolysis - and particularly acetylene  $C_2H_2$  photolysis - ( $\leq 600$  km), where chemical uncertainties are indeed more important for all compounds. But 1D uncertainties may seem however much lower for both saturated and unsaturated compounds in this region, except for ethylene  $C_2H_4$  and diacetylene  $C_4H_2$ . Of the entire set of compounds represented here, it appears that ethylene  $C_2H_4$  and diacetylene  $C_4H_2$  are the only ones barely or not reaching their saturation vapour pressure in these low-altitudes regions of the atmosphere. These specific compounds lack an important condensation loss factor normally assumed to dominate in these regions, forcing all the other compounds abundance profiles to follow the profiles associated with their own saturation vapour pressure. The occurrence of condensation for a compound  $i$  seems to lessen its attached uncertainty factor  $F_{y_i}(z)$ .

We should emphasize that only the implementation of the uncertainties propagated both by the purely chemical reactions and by the photodissociation processes would however account for overall uncertainties on neutrals abundances. To illustrate the extent of these uncertainties, if not for their likely significative incidence on photochemical models, we can refer to the still unresolved argument on methane photodissociation pathways at Lyman  $\alpha$  critically reviewed in Romanzin et al. (2005) and somewhat sensitivity-tested in Wilson and Atreya (2004), or Hébrard et al. (2006a) critical review.

### Comparisons with available observations

In order to make comparisons with observations, we decided to use data provided by a whole set of observing techniques. We must emphasize on the limitations of these comparisons. These observations may indeed differ in date, resolution and technique and may even be often inconsistent with each other, but yet have been applied here to latitudes close to Huygens probe landing site when available. Abundances retrieved by the Cassini CIRS observations Flasar et al. (2005), the Cassini UVIS observations Shemansky et al. (2005), the Cassini INMS observations Waite et al. (2005), the ISO observations Coustenis et al. (2003), the Vervack et al. (2004) reanalysis

of Voyager UVS observations, the Voyager IRIS observations close to Titan's equator Coustenis and Bézard (1995), the Livengood et al. (2002) IRHS-IRTF observations, the Roe et al. (2003) TEXES-IRTF observations and the Marten et al. (2002) and Tanguy et al. (1990) IRAM observations have been indicated.

Moreover, we are not performing a "direct" comparison with raw observational data, as the values promoted by these observations were actually obtained through their preliminary implementations in photochemical models producing synthetic spectra, and then compared with observational spectra. Therefore, although we subsequently call them "observations", their results are not "raw data" but model-dependent observing results (in the sense that the results depend on abundances retrieved from the photochemical models). Ideally, the best way to proceed would be to compute synthetic spectra with our 500 photochemical model run results, and then compare each of them with observational spectra. As noticed previously, profiles produced through the Monte-Carlo procedure exhibit shapes that can strongly differ from one run to another, leading potentially to very different spectra in both intensity and width. As a matter of fact, this represents an enormous amount of work and computing time, which would specifically require further studies. Any forthcoming work would have to deal however with this computation of synthetic spectra in order to make more valuable comparisons. Within the present work, we restricted ourselves to such comparisons, bearing in mind the limitations of this procedure.

We can notice that the uncertainties on our computed profiles and observations overlap for most of our compounds except ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ . As we pointed out above, the underestimation of ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$  abundance by photochemical models is a recurrent problem whose obvious discrepancies with existing observations may be notably due to specific issues related to dynamics (Lebonnois, personal communication). Taking the uncertainties on the computed mole fractions into account, we can therefore acknowledge a good agreement between our modeling predictions and the different abundances inferred from the available observations, despite the crude approximations adopted. However, it certainly does not mean that the chemical scheme used in our photochemical model is perfect. It means that, under the present assumptions and chemical uncertainties, our chemical scheme is appropriate to explain the abundances of compounds detected in Titan's atmosphere. It also means that according to such uncertainties, a few modifications in the chemical scheme (by taking different reaction rates found in the literature) could be done without changing this consistency with observations. For most of the compounds represented here, the chemistry-induced uncertainties on computed abundances are indeed much larger than the current estimated uncertainties on abundances inferred from observations, the worst case



especially being diacetylene  $C_4H_2$ . The main implication of this statement is that uncertainties on computed abundances might not constrain the chemical reactions schemes and physical parameters of Titan's atmosphere as tightly as expected from illusive and crude comparison between modeled results and observations.

First, the propagation of rate coefficients uncertainties in Titan's atmosphere lead to important uncertainties on production rates. Thus, appointing preponderant reaction pathways in Titan's photochemical scheme - and consequently promoting specific experimental investigations - on the basis of production rates alone could be slanted without a complete sensitivity study taking into account overall photochemical uncertainties and probabilities associated to each reaction rate.

Secondly, any conclusions concerning the relevance of electron-impact and/or cosmic-ray depositions, aerosol opacities from fractal and/or Mie particles, heavy hydrocarbons and polyynes different polymerization pathways, etc, may prove to be deceiving since these processes induce differences in abundances profiles much smaller than overall differences due to purely chemical uncertainties (Wilson and Atreya (2004); Lebonnois (2005)). This conclusion was further supported with the following sensitivity study on the eddy diffusion profile  $K(z)$ .

### Eddy diffusion coefficient

Dynamics play undoubtedly some role in the distribution of Titan's constituents and the significance of some dynamical processes should be explored. Owing to the complexity involved in relating microscopic turbulent processes to macroscopic transport, the eddy diffusion coefficient  $K(z)$  often acts in photochemical modeling of planetary atmospheres as a free parameter that must be estimated to match constituent observations. The inference of a consistent vertical profile for  $K(z)$  for all species in 1D photochemical transport models is problematical, especially on Titan. It could be indicative that each constituent has a specific effective eddy diffusion coefficient based on its own chemistry or alternatively that we lack a complete understanding of the basic photochemistry in these atmospheres. This first evaluation of the chemical imprecision carried by 1D photochemical models of Titan's atmosphere has thus been applied to the study of this issue.

Considering the limitations of existing observations and the uncertainties in some physical parameters included in such photochemical models - such as aerosol opacity -, Wilson and Atreya (2004) maintain that it is not possible to rule out the eventuality that the globally averaged distribution of Titan's constituents may be accurately and simultaneously described with a single eddy-diffusion profile. According to the results presented here, and following Dobrijevic et al.

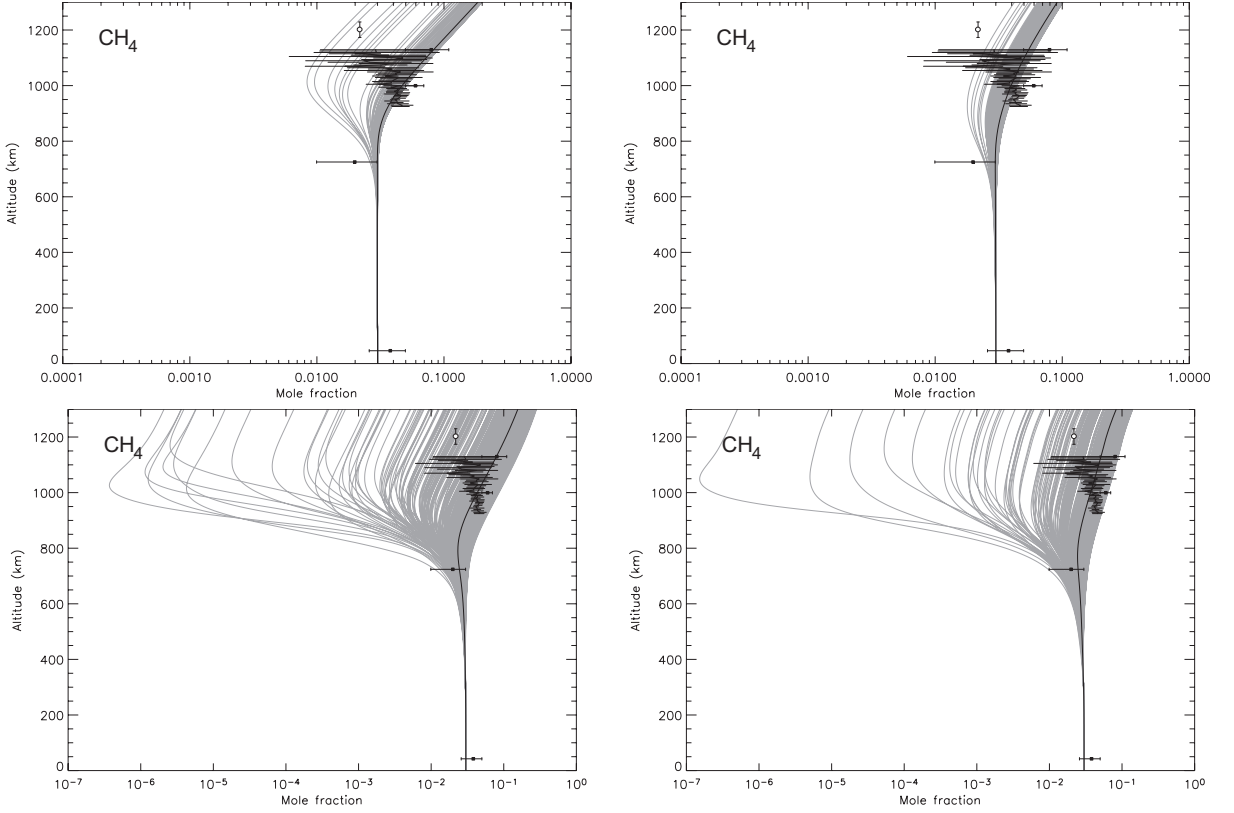


Figure 5.8: Different methane  $\text{CH}_4$  profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) (Top left), Strobel et al. (1992) (Top right), Toublanc et al. (1995) (Bottom left) and INMS-derived (Waite et al. (2005)) (Bottom right) eddy diffusion profiles.

(2003), we think that chemical and physical parameters - and particularly this unique eddy diffusion coefficient  $K(z)$  - may not be constrained from observations as tightly as expected, since many profiles may give computed abundances in agreement with the whole set of observations used. Actually, the existence of uncertainties on the computed abundances induces inevitably an uncertainty on the eddy diffusion coefficient profile. Its evaluation is a very important task, but the amount of computer time needed to estimate it would very significant and we chose not perform it. However, in order to illustrate this point, we tested the sensitivity of our computed abundances to the eddy diffusion coefficient  $K(z)$  by running our Monte-Carlo procedure with Hidayat et al. (1997), Strobel et al. (1992), Toublanc et al. (1995) and our own INMS-derived (Waite et al. (2005)) eddy diffusion profiles. As outlined previously, we cover in this way much of the eddy diffusion profiles suggested previously (see Fig. 5.1). Several points worthy of discussion resulted from this sensitivity study to the eddy diffusion coefficient  $K(z)$ .

Practically, the eddy diffusion coefficient profile can be obtained from the adjustment of the

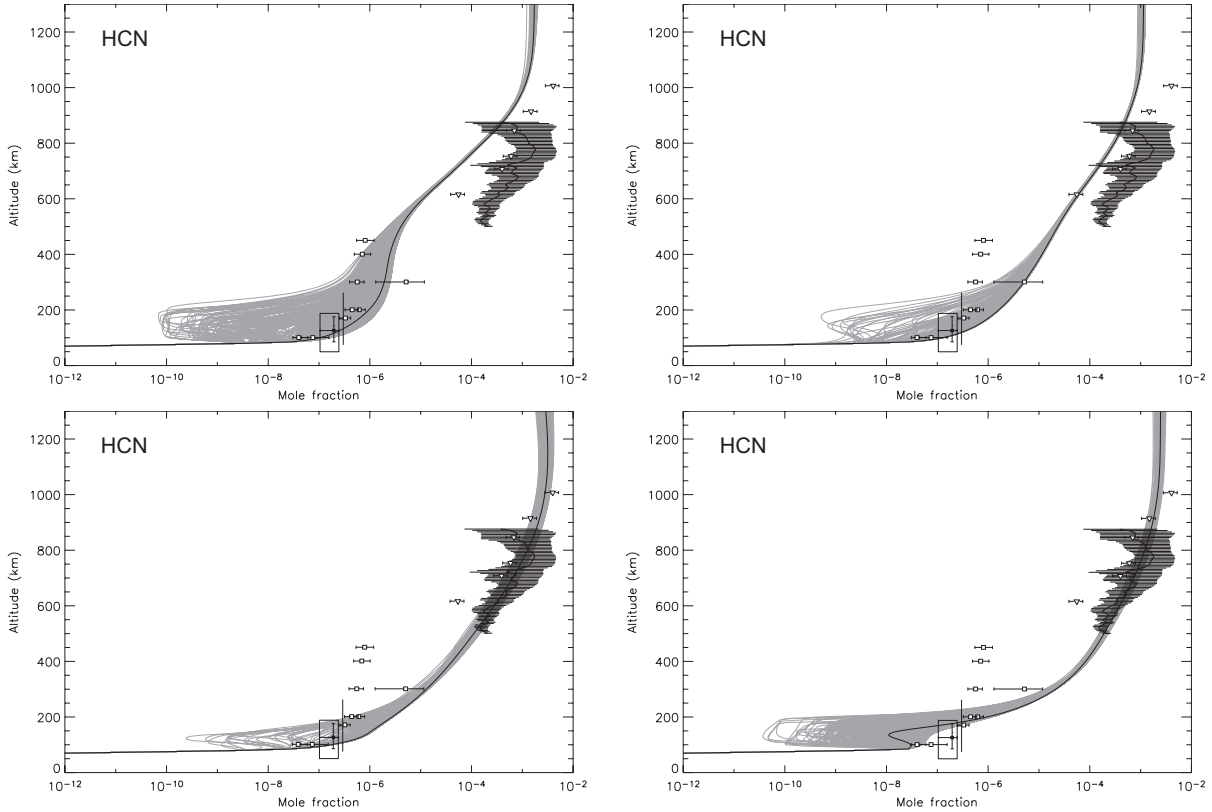


Figure 5.9: *Different hydrogen cyanide HCN profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) (Top left), Strobel et al. (1992) (Top right), Toublanc et al. (1995) (Bottom left) and INMS-derived (Waite et al. (2005)) (Bottom right) eddy diffusion profiles.*

computed abundances of a largely inert species to observed values. In the lower atmosphere, chemistry plays unfortunately a major role for most of the species. However, since hydrogen cyanide HCN is mainly reacting in the upper atmosphere and transported down to lower altitudes, its chemical time constant should be much greater than the eddy diffusion time constant in much of the lower regions of Titan's atmosphere (Wilson and Atreya (2004)). Hydrogen cyanide HCN abundance profiles above 400 km do not seem indeed to be very sensitive to the chemical uncertainties propagated through our Monte-Carlo simulations. This result confirms that HCN can be expected to be a good candidate for constraining theoretically the eddy diffusion profile  $K(z)$  in the middle atmosphere [300 km - homopause] but not in the lower atmosphere, insofar as its observations match up, what is unfortunately far from obvious. Results concerning water  $H_2O$  tend to suggest that it would be a candidate as good as hydrogen cyanide HCN for constraining this same physical parameter in the middle atmosphere if not for its barely detectable low abundance and the fact that this abundance is strongly constrained by another not very well

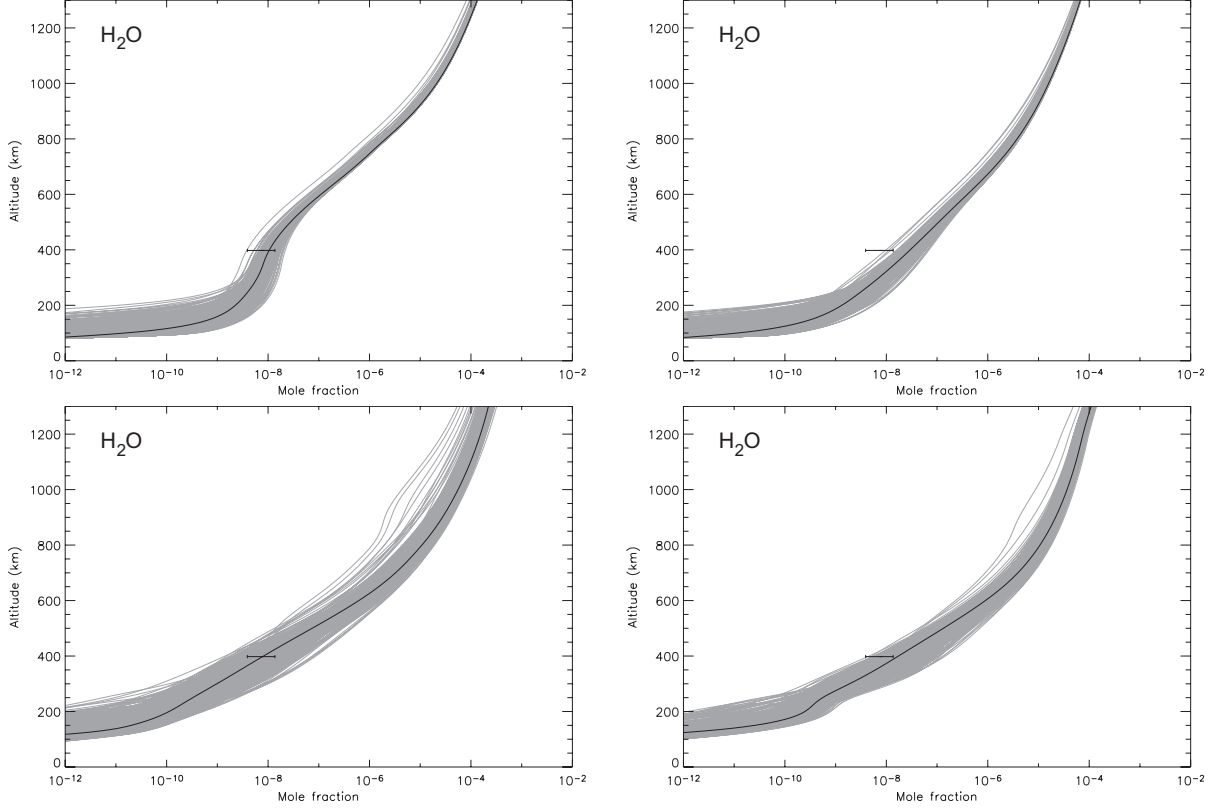


Figure 5.10: *Different water  $H_2O$  profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) (Top left), Strobel et al. (1992) (Top right), Toublanc et al. (1995) (Bottom left) and INMS-derived (Waite et al. (2005)) (Bottom right) eddy diffusion profiles.*

known parameter, the external water flux  $\Phi_{H_2O}^{ext}$ . As stated before, any conclusion based on the largely inert and diffusively-distributed methane  $CH_4$ , hydrogen cyanide  $HCN$  and water  $H_2O$  distributions used as proxies for the determination of the homopause level would be hazardous this far, without an extensive analysis of overall photochemical uncertainties.

No correlations were found neither between abundances  $y_i(z)$  and relative uncertainties  $F_{y_i}$  as several situations resulted from this sensitivity study to the eddy diffusion coefficient  $K(z)$ : almost identical uncertainties attached to different nominal abundance profiles (water  $H_2O$ ), quite different uncertainties attached to almost identical nominal abundance profiles (methane  $CH_4$ ), and highly different uncertainties attached to different nominal abundance profiles (diacetylene  $C_4H_2$ , hydrogen cyanide  $HCN$  or acetonitrile  $CH_3CN$ ). Diacetylene  $C_4H_2$  modeled abundances are especially always consistent with existing observations whatever the eddy diffusion coefficient profile  $K(z)$  is, what argues again for the difficulty to constrain such physical parameters from observations as tightly as expected previously.

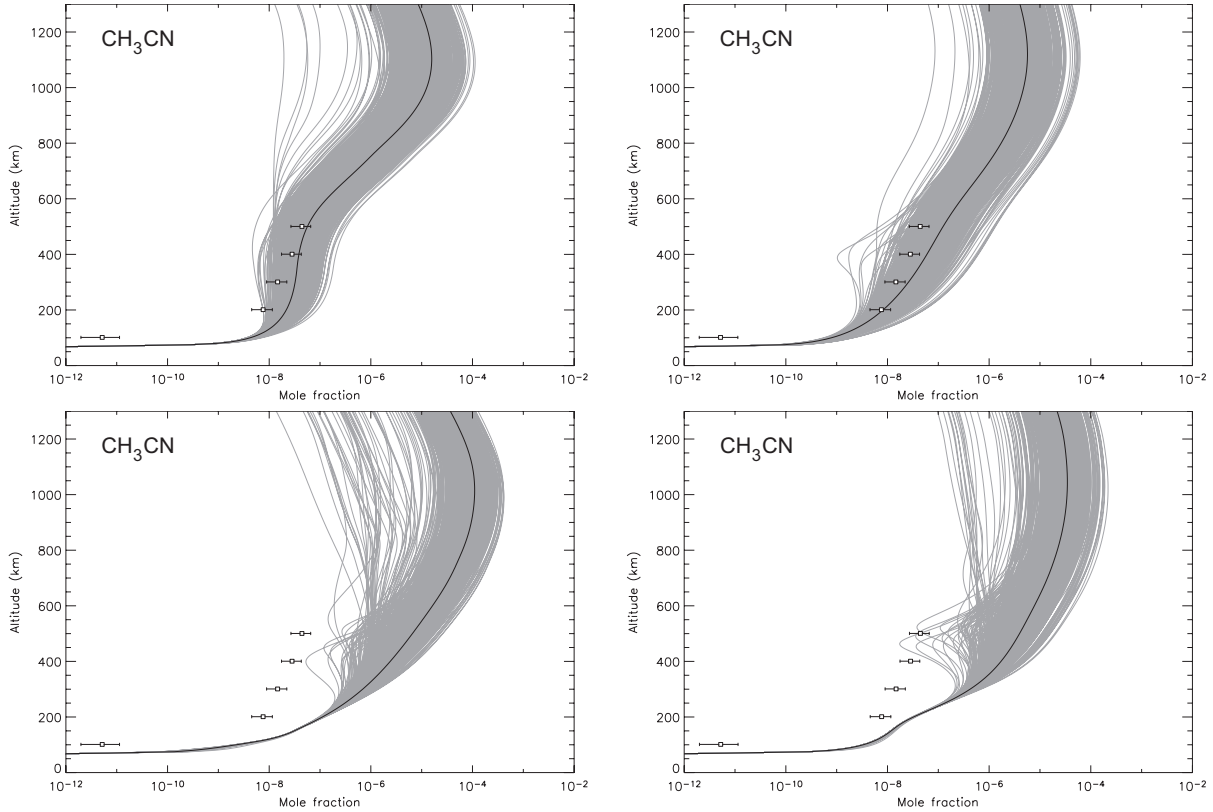


Figure 5.11: Different acetonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) (Top left), Strobel et al. (1992) (Top right), Toublanc et al. (1995) (Bottom left) and INMS-derived (Waite et al. (2005)) (Bottom right) eddy diffusion profiles.

Globally, a few modifications in the eddy diffusion coefficient  $K(z)$  (by comparing Hidayat et al. (1997) and Strobel et al. (1992) mean profiles for example) do not change significantly the good agreement between our modeling predictions and the different abundances inferred from the available observations (except for ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), despite the crude approximations adopted.

The following demonstration is aimed to illustrate how powerful the comparisons between theoretical models and observations may be when quantifying modeled uncertainties  $\Delta y_i(z)$  and acknowledging their importance. Despite every cautions we outlined before, we nevertheless tried to single out the "best" eddy diffusion coefficient  $K(z)$  from fitting our Monte-Carlo profiles to methane  $\text{CH}_4$ , hydrogen cyanide  $\text{HCN}$ , water  $\text{H}_2\text{O}$  and acetonitrile  $\text{HC}_3\text{N}$  observations. Smith et al. (1982) and Vervack et al. (2004) methane  $\text{CH}_4$  observations in the upper atmosphere, Hidayat et al. (1997) and Marten et al. (2002) hydrogen cyanide  $\text{HCN}$  observations and Coustenis et al. (1998) water  $\text{H}_2\text{O}$  observations were used as guidelines. Toublanc et al. (1995) eddy

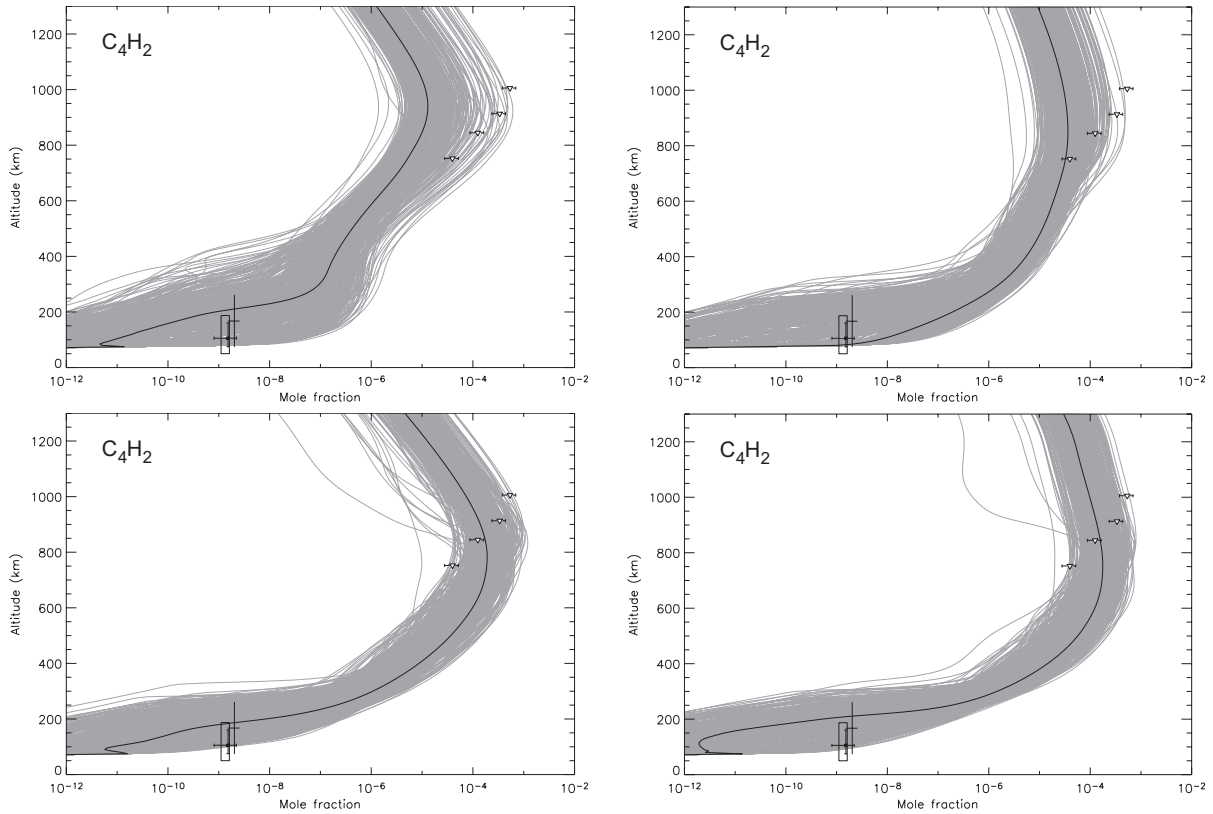


Figure 5.12: Different diacetylene  $C_4H_2$  profiles as a function of altitude obtained after 500 runs using Hidayat et al. (1997) (Top left), Strobel et al. (1992) (Top right), Toubanc et al. (1995) (Bottom left) and INMS-derived (Waite et al. (2005)) (Bottom right) eddy diffusion profiles.

diffusion profile and our INMS-derived profile Waite et al. (2005) seem to be the best-fit profiles among all the profiles tested. On the contrary, acetonitrile  $CH_3CN$  observations are however best fitted with Hidayat et al. (1997) and Strobel et al. (1992) eddy diffusion profiles. According to our starting postulate that our reaction scheme is well-known, any good description of light nitriles should lead to a good description of heavier nitriles and that is not the case; this postulate may thus be erroneous.

Conclusions such as the one above concerning nitriles chemistry will however remain chancy as long as a complete quantification of the uncertainties carried by the photodissociation rates  $\Delta J_i(z)$  is implemented in theoretical models.

### 5.1.5 Conclusion

We have reported in this paper the results of a 1D photochemical model of Titan's neutral constituents based on an extensively updated chemistry focused on the representativeness of

the photochemical rate coefficients and their uncertainties (Hébrard et al. (2006a)). Through a comprehensive cross-examination of extensive reaction rates database, the different chemical sources of uncertainties in photochemical models of Titan's atmosphere and their precise evaluation were indeed reviewed at representative temperatures. By implementing them through a Monte-Carlo procedure into our 1D photochemical model of Titan's atmosphere, we were able to assess their effect on the computed abundances of different compounds observed in this environment. These calculations are the first to establish that uncertainties related to purely chemical rate coefficients can be so significant on these computed concentrations to challenge any comparisons with observations and any potential conclusions subsequently inferred.

Taking these uncertainties into account, we may indeed be inclined to acknowledge at first a good agreement between our modeling predictions and the different abundances inferred from the available observations, this despite the crude approximations adopted (reduction of the actinic flux calculation, simplification of the cosmic rays deposition, omission of any electron-impact induced - i.e. ionospheric - chemistry, no adjustments in aerosol opacities) and without adjusting artificially any surface fluxes. The uncertainties on most of the computed abundances are however much larger than the estimated uncertainties on abundances gathered from observations.

Photochemical models are supposedly useful to constrain the physical and chemical parameters of planetary atmospheres (molecular abundances, eddy diffusion coefficient, boundary conditions, chemical schemes, etc). By including the uncertainties attached to chemical reaction rates in photochemical models, our results imply that these parameters might not be constrained as tightly as expected. The modification of the photochemical scheme (addition and/or modification of photochemical reaction rates, physical processes and approximations adopted) might give no conclusive results since large uncertainties of computed profiles may still be in agreement with the observed abundances. Several eddy diffusion profiles may even give satisfactory agreement with observations without changing this chemical scheme. In such a complex, heavily-coupled and nonlinear system as Titan's photochemistry, to find a set of parameters improvingly fitting observations is not an improvement per se. We showed that uncertainties-attached computed abundances can be satisfyingly consistent with observations without systematically implementing new elaborate physical and chemical processes; adding these new processes would not improve our theoretical model. Further studies should be preferably devoted to lower the uncertainty factors of computed abundances before adding new free parameters into theoretical models.

While focusing exclusively on the purely chemical sources of uncertainty, it is important to emphasize moreover that we most probably only estimated a lower limit of the uncertainty on the modeled abundance profiles since we did not consider the uncertainties attached specifically to

the multiple photodissociation processes included in our model. Their extensive and precise evaluation and their effects on computed abundances are to be investigated in a foregoing research and to be coupled to the chemical uncertainties discussed in this paper. Only afterwards could photochemical models be truly compared with observations. The case for uncertainty analysis applied to Titan's ionospheric chemistry must be outlined too. After testing both Yung et al. (1984) and Toubanc et al. (1995) neutral modeled predictions, Keller et al. (1998) concluded indeed that ion densities strongly depend on the neutral atmosphere. This important correlation between ion and neutral reactivity has been accounted for so far by both Banaszkiewicz et al. (2000) and Wilson and Atreya (2004) in developing ion-neutral coupled models. Our results, specially the one at 1200 km, could be implemented in such coupling to study the propagation of computed neutrals uncertainties on ion densities. Following Carrasco et al. (2006) procedure, global uncertainties significance on ionospheric chemistry could then be assessed by confronting simulated mass spectra to past and future INMS raw observational data.

Although Titan's chemical processes may be so complicated as to hinder any enhancements in elaborating a fully detailed chemical scheme, we advocate for substantial efforts in conducting laboratory experiments, especially at low temperatures, to improve our knowledge of chemical reaction rates by lowering their attached uncertainties  $F_i(300\text{ K})$  and  $g_i$ . Promoting such low-temperature kinetic studies would greatly assist in developing planetary atmospheric models that more accurately -and usefully- reproduce observations. Techniques to pinpoint specifically the parameters that are responsible for inducing the largest uncertainties (such as the one developed by Dobrijevic et al. (1995)) would be an important prerequisite for orienting such future laboratory investigations. It would allow eventually a more efficient use of photochemical modeling, whose results are already being confronted to the insights provided by the successful and ongoing Cassini-Huygens mission.

## Appendix

### Calculation of the error

The computed abundance distribution ( $y_i(z)$ ) is well fitted, for most compounds, by a lognormal function centered on the mean value  $\overline{\log_{10}(y_i(z))}$ . We were therefore able to use the standard deviation  $\sigma$  of  $\log_{10}(y_i(z))$  distribution to evaluate the error  $\Delta \log_{10}(y_i(z))$  or the uncertainty  $F_{y_i}(z)$ , defined by:

$$\log_{10}(y_i(z)) = \overline{\log_{10}(y_i(z))} \pm \Delta \log_{10}(y_i(z)) = \overline{\log_{10}(y_i(z))} \pm \log_{10}(F_{y_i}(z)) \quad (5.8)$$



There is a 68.3% probability of finding  $\log_{10}(y_i(z))$  within  $\overline{\log_{10}(y_i(z))} \pm \sigma$  with  $\sigma = \log_{10}(F_{y_i}(z))$ . We identified  $[\log_{10}(y_i^{min}), \log_{10}(y_i^{max})]$  as the smallest interval containing 68.3% of the curves.  $y_i^{min}$  and  $y_i^{max}$  can therefore be written as:

$$y_i^{min}(z) = 10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))} - \Delta \log_{10}(y_i(z))} = \frac{10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))}}}{F_{y_i}(z)} \quad (5.9)$$

And:

$$y_i^{max}(z) = 10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))} + \Delta \log_{10}(y_i(z))} = F_{y_i}(z) \times 10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))}} \quad (5.10)$$

The error is thus defined as:

$$\sigma = \log_{10}(F_{y_i}(z)) = \frac{1}{2} (\log_{10}(y_i^{max}(z)) - \log_{10}(y_i^{min}(z))) \quad (5.11)$$

$$10^\sigma = F_{y_i}(z) = \sqrt{\frac{y_i^{max}(z)}{y_i^{min}(z)}} \quad (5.12)$$

We define  $y_i^\dagger(z)$  as the abundance associated to the mean value  $\overline{\log_{10}(y_i(z))}$ .

$$y_i^\dagger(z) = 10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))}} \quad (5.13)$$

The error domain  $[y_i^{min}(z), y_i^{max}(z)]$  is thus  $\left[ \frac{y_i^\dagger(z)}{F_{y_i}(z)}, y_i^\dagger(z) \times F_{y_i}(z) \right]$  and we finally get:

$$y_i^\dagger(z) = 10^{\overline{\log_{10}(y_i(z))}} = \sqrt{y_i^{min}(z) \times y_i^{max}(z)} \quad (5.14)$$

In the present paper, results are given in terms of  $y_i^\dagger(z)$  and  $F_{y_i}(z)$ . The previous equations allow to determine also  $y_i^{min}(z)$  and  $y_i^{max}(z)$ .

## References

- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V - IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 521–1011.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1999. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII. J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (2), 191–393.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Troe, J., 1992. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV - IUPAC subcommittee

- on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (6), 1125–1568.
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: Development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2497–2517.
- Banaszkiewicz, M., Lara, L., Rodrigo, R., Lòpez-Moreno, J., Molina-Cuberos, G., 2000. A coupled model of Titan's atmosphere and ionosphere. *Icarus* 147 (2), 386–404.
- Baulch, D., Bowman, C., Cobos, C., Cox, R., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R., Warnatz, J., 2005. Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (3), 757–1397.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1992. Evaluated kinetic data for combustion modeling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (3), 411–734.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrells, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1994. Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (6), 847–1033.
- Blanc, A., 1908. Recherches sur les mobilités des ions dans les gaz. *J. Physique* 7, 825–839.
- Canosa, A., Sims, I., Travers, D., Smith, I., Rowe, B., 1997. Reactions of the methylidene radical with  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and but-1-ene studied between 23 and 295 K with a CRESU apparatus. *Astron. Astrophys.* 323 (2), 644–651.
- Capone, L., Dubach, J., Prasad, S., Whitten, R., 1983. Galactic cosmic-rays and  $\text{N}_2$  dissociation on Titan. *Icarus* 55 (1), 73–82.
- Carrasco, N., Dutuit, O., Thissen, R., Banaszkiewicz, M., Pernot, P., 2006. Uncertainty analysis of bimolecular reactions in Titan ionosphere chemistry model. *Planet. Space Sci.*, in press.
- Carty, D., Le Page, V., Sims, I., Smith, I., 2001. Low temperature rate coefficients for the reactions of CN and  $\text{C}_2\text{H}$  radicals with allene ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ) and methyl acetylene ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ). *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 310–316.
- Chastaing, D., James, P., Sims, I., Smith, I., 1998. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds - Rate coefficients for reactions of  $\text{C}_2\text{H}$  radicals with  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  down to 15 K. *Faraday Discuss.* 109, 165–181.
- Cody, R., Payne, W., Thorn, R., Nesbitt, F., Iannone, M., Tardy, D., Stief, L., 2002. Rate constant for the recombination reaction  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  at  $T = 298$  and  $202$  K. *J. Phys. Chem. A* 106 (25), 6060–6067.
- Cody, R., Romani, P., Nesbitt, F., Iannone, M., Tardy, D., Stief, L., 2003. Rate constant for the reaction  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  at  $T = 155$  K and model calculation of the  $\text{CH}_3$  abundance

- in the atmospheres of Saturn and Neptune. *J. Geophys. Res. - Planets* 108 (E11), 5119.
- Coustenis, A., Bézard, B., 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G., Samuelson, R., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M., 1998. Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* 336 (3), L85–L89.
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H., 2003. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403.
- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., 1994. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 11. JPL Publication 94-26, 1–273.
- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., 1997. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97-4, 1–266.
- Dobrijevic, M., Ollivier, J., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J., 2003. Effect of chemical kinetic uncertainties on photochemical modeling results: Application to Saturn's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 398 (1), 335–344.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., 1998. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planet. Space Sci.* 46 (5), 491–505.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., Dutour, I., 1995. A study of chemical systems using signal flow graph theory - Application to Neptune. *Planet. Space Sci.* 43 (1-2), 15–24.
- Feuchtgruber, H., Lellouch, E., de Graauw, T., Bézard, B., Encrenaz, T., Griffin, M., 1997. External supply of oxygen to the giant planets. *Nature* 389, 159–162.
- Flasar, F., and 44 co-authors, 2005. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Floyd, L., Reiser, P., Crane, P., Herring, L., Prinz, D., Brueckner, G., 1998. Solar cycle 22 UV spectral irradiance variability: Current measurements by SUSIM UARS. *Sol. Phys.* 177 (1-2), 79–87.
- Fulchignoni, M., and 42 co-authors, 2005. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. *Nature* 438, 785–791.
- Fuller, E., Schettler, P., Giddings, J., 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 58 (5), 19.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 2000. CO on Titan: More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 145 (2), 653–656.

- Hébrard, E., Bénilan, Y., Raulin, F., 2005. Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.* 36, 268–273.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1997. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan: Retrieval of the vertical profile of HCN and the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio. *Icarus* 126 (1), 170–182.
- Hoobler, R., Leone, S., 1999. Low-temperature rate coefficients for reactions of the ethynyl radical ( $\text{C}_2\text{H}$ ) with  $\text{C}_3\text{H}_4$  isomers methylacetylene and allene. *J. Phys. Chem. A* 103 (10), 1342–1346.
- Keller, C., Anicich, V., Cravens, T., 1998. Model of Titan's ionosphere with detailed hydrocarbon ion chemistry. *Planet. Space Sci.* 46 (9-10), 1157–1174.
- Klippenstein, S., Harding, L., 1999. A direct transition state theory based study of methyl radical recombination kinetics. *J. Phys. Chem. A* 103 (47), 9388–9398.
- Lara, L., Banaszkiewicz, M., Rodrigo, R., Lopez-Moreno, J., 2002. The  $\text{CH}_4$  density in the upper atmosphere of Titan. *Icarus* 158 (1), 191–198.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Lara, L., Lellouch, E., Shematovich, V., 1999. Titan's atmospheric haze: the case for HCN incorporation. *Astron. Astrophys.* 341 (1), 312–317.
- Laufer, A., Fahr, A., 2004. Reactions and kinetics of unsaturated  $\text{C}_2$  hydrocarbon radicals. *Chem. Rev.* 104 (6), 2813–2832.
- Le Teuff, Y., Millar, T., Markwick, A., 2000. The UMIST database for astrochemistry 1999. *Astron. Astrophys. Sup.* 146 (1), 157–168.
- Lebonnois, S., 2005. Benzene and aerosol production in Titan and Jupiter's atmospheres: a sensitivity study. *Planet. Space Sci.* 53 (5), 486–497.
- Lebonnois, S., Bakes, E., McKay, C., 2002. Transition from gaseous compounds to aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus* 159 (2), 505–517.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., 2001. Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus* 152 (2), 384–406.
- Livengood, T., Hewagama, T., Kostiuk, T., Fast, K., Goldstein, J., 2002. Improved determination of ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) abundance in Titan's stratosphere. *Icarus* 157 (1), 249–253.
- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., Moreno, R., 2002. New heterodyne observations of Titan: Vertical distributions of nitriles HCN,  $\text{HC}_3\text{N}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}$  and the isotopic ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  in its atmosphere. *Icarus* 158 (2), 532–544.
- Mordaunt, D., Lambert, I., Morley, G., Ashfold, M., Dixon, R., Western, C., Schnieder, L.,

- Welge, K., 1993. Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.* 98 (3), 2054–2065.
- Moses, J., Allen, M., Yung, Y., 1992. Hydrocarbon nucleation and aerosol formation in Neptune’s atmosphere. *Icarus* 99 (2), 318–346.
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000. Photochemistry of Saturn’s atmosphere - I. Hydrocarbon chemistry and comparisons with ISO observations. *Icarus* 143 (2), 244–298.
- Opansky, B., Leone, S., 1996. Rate coefficients of  $C_2H$  with  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , and  $H_2$  from 150 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19904–19910.
- Raulin, F., Owen, T., 2002. Organic chemistry and exobiology on Titan. *Space Sci. Rev.* 104 (1–2), 377–394.
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., 1988. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, New-York.
- Roe, H., Greathouse, T., Richter, M., Lacy, J., 2003. Propane on Titan. *Astrophys. J.* 597 (1), L65–L68.
- Romani, P., 1996. Recent rate constant and product measurements of the reactions  $C_2H_3 + H_2$  and  $C_2H_3 + H$  - Importance for photochemical modeling of hydrocarbons on Jupiter. *Icarus* 122 (2), 233–241.
- Romanzin, C., Gazeau, M.-C., Bénilan, Y., Hébrard, E., Jolly, A., Raulin, F., Boyé-Péronne, S., Douin, S., Gauyacq, D., 2005. Methane photochemistry: A brief review in the frame of a new experimental program of Titan’s atmosphere simulations. *Adv. Space Res.* 36, 258–267.
- Sagan, C., Thompson, W., 1984. Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* 59 (2), 133–161.
- Samuelson, R., Nath, N., Borysow, A., 1997. Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan’s troposphere. *Planet. Space Sci.* 45 (8), 959–980.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Kurylo, M., Huie, R., Orkin, V., Moortgat, G., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., 2003. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14. JPL Publication 02-25, 1–334.
- Shemansky, D., Stewart, A., West, R., Esposito, L., Hallett, J., Liu, X., 2005. The Cassini UVIS stellar probe of the Titan’s atmosphere. *Science* 308 (5724), 978–982.
- Slagle, I., Gutman, D., Davies, J., Pilling, M., 1988. Study of the recombination reaction  $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ . 1. Experiment. *J. Phys. Chem.* 92 (9), 2455–2462.
- Smith, G., Strobel, D., Broadfoot, A., Sandel, B., Shemansky, D., Holberg, J., 1982. Titan’s upper atmosphere. Composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J. Geophys. Res.* 87, 1351–1359.

- Smith, N., 1999. Sensibilité des modèles théoriques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples. Ph.D. thesis, Université Paris - Val de Marne (Paris XII), Créteil, FRANCE.
- Smith, N., Bénilan, Y., Bruston, P., 1998. The temperature dependent absorption cross sections of  $C_4H_2$  at mid ultraviolet wavelengths. *Planet. Space Sci.* 46 (9-10), 1215–1220.
- Smith, N., Raulin, F., 1999. Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer solar system. *J. Geophys. Res. - Planets* 104 (E1), 1873–1876.
- Stewart, R., Thompson, A., 1996. Kinetic data imprecisions in photochemical rate calculations: Means, medians, and temperature dependence. *J. Geophys. Res. - Atmospheres* 101 (D15), 20953–20964.
- Stolarski, R., Butler, D., Rundel, R., 1978. Uncertainty propagation in a stratospheric model. 2. Monte-Carlo analysis of imprecisions due to reaction-rates. *J. Geophys. Res.* 83 (NC6), 3074–3078.
- Strobel, D., Summers, M., Zhu, X., 1992. Titan's upper atmosphere: Structure and ultraviolet emissions. *Icarus* 100 (2), 512–526.
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gerard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85 (1), 43–57.
- Thompson, A., Stewart, R., 1991. Effect of chemical kinetics uncertainties on calculated constituents in a tropospheric photochemical model. *J. Geophys. Res. - Atmospheres* 96 (D7), 13089–13108.
- Toon, O., McKay, C., Griffith, C., Turco, R., 1992. A physical model of Titan's aerosols. *Icarus* 95 (1), 24–53.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113 (1), 2–26.
- Tsang, W., 1988. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 3. Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2), 887–952.
- Tsang, W., Hampson, R., 1986. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 1. Methane and related-compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (3), 1087–1279.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001a. Kinetics of  $C_2H$  radical reactions with ethene, propene and 1-butene measured in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  and  $296$  K. *Chem. Phys. Lett.* 348 (1-2), 21–26.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001b. Kinetics of reactions of  $C_2H$  radical with acetylene,  $O_2$ , methylacetylene, and allene in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  K. *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 317–324.
- Vasyunin, A., Sobolev, A., Wiebe, D., Semenov, D., 2004. Influence of uncertainties in the rate

- constants of chemical reactions on astrochemical modeling results. *Astronomy Letters* 30 (8), 566–576.
- Vervack, R., Sandel, B., Strobel, D., 2004. New perspectives on Titan’s upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus* 170 (1), 91–112.
- Waite, J., and 21 co-authors, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.
- Wakelam, V., Herbst, E., Selsis, F., 2006. The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds. *Astron. Astrophys.* 451 (2), 551–562.
- Wakelam, V., Selsis, F., Herbst, E., Caselli, P., 2005. Estimation and reduction of the uncertainties in chemical models: application to hot core chemistry. *Astron. Astrophys.* 444 (3), 883–891.
- Wang, B., Hou, H., Yoder, L., Muckerman, J., Fockenberg, C., 2003. Experimental and theoretical investigations on the methyl-methyl recombination reaction. *J. Phys. Chem. A* 107 (51), 11414–11426.
- Wilson, E., Atreya, S., 2000. Sensitivity studies of methane photolysis and its impact on hydrocarbon chemistry in the atmosphere of Titan. *J. Geophys. Res. - Planets* 105 (E8), 20263–20273.
- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan’s mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Yelle, R., Borggren, N., de La Haye, V., Kasprzak, W., Niemann, H., Müller-Wordag, I., Waite Jr., J., 2006. The vertical structure of Titan’s upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus* 182 (2), 567–576.
- Yelle, R., Strobel, D., Lellouch, E., Gautier, D., 1997. Engineering models for Titan’s atmosphere. In: Wilson, A. (Ed.), *Huyghens: Science, payload and mission*. Vol. ESA SP-1177. ESA Publications Division, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, pp. 243–256.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55 (3), 465–506.

## 5.2 Deuxième partie - Résultats complémentaires

### 5.2.1 Profils d'incertitudes

Dans la section précédente, nous présentons uniquement les distributions brutes de nos profils d'abondance avant traitement statistique susceptible de leur être appliqué. Ces résultats préliminaires avaient en effet pour ambition avant tout d'évaluer qualitativement la robustesse d'un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan, et la disparité des profils au sein d'une même distribution nous semblait en être très représentative, notamment pour les distributions couvrant plusieurs ordres de grandeur. Cependant, cette représentation des incertitudes n'est pas satisfaisante d'un point de vue quantitatif, et c'est pourquoi nous avons commencé à introduire dans la section précédente des notations spécifiques destinées à leur traitement statistique.

Nous présentons donc dans cette section ces mêmes distributions de profils d'abondance  $y_i(z)$  en adoptant une représentation différente, basée sur ces notations statistiques, intégrant à la fois leur profil nominal  $y_i^{nom}(z)$ , leur profil moyen géométrique  $y_i^\dagger(z)$  ainsi que leur écart-type associé  $\sigma$ , tous deux calculés en supposant leur nature log-normale. Rappelons que dans cette hypothèse, la distribution considérée peut s'écrire sous la forme :

$$\log_{10}(y_i(z)) = \log_{10}(y_i^\dagger(z)) \pm \sigma = \log_{10}(y_i^\dagger(z)) \pm \log_{10}(F_{y_i}(z)) \quad (5.15)$$

En se référant aux figures 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16, la probabilité de trouver le logarithme de l'abondance  $\log_{10}(y_i(z))$  au sein de l'intervalle  $[\log_{10}(y_i^\dagger(z)) - \sigma, \log_{10}(y_i^\dagger(z)) + \sigma]$ , c'est-à-dire au sein de la zone délimitée par les lignes pointillées, s'élève ainsi à 68.3%. Un tel traitement statistique « gomme » les profils atypiques, statistiquement non pertinents.

La différence susceptible d'exister entre les profils nominaux  $y_i^{nom}(z)$  et moyens  $y_i^\dagger(z)$  témoigne des limites de notre approche. La distribution du nombre aléatoire  $\epsilon$  généré pour notre étude est considérée comme gaussienne à partir de 5000 tirages ; les 500 tirages effectués dans le cadre de ce travail ne sont donc pas suffisants pour permettre une véritable étude statistique. C'est particulièrement le cas pour certains composés et pour certaines altitudes : l'acétylène  $C_2H_2$  et l'éthylène  $C_2H_4$  à toutes les altitudes, l'éthane  $C_2H_6$  et le méthylacétylène  $CH_3C_2H$  à haute altitude seulement, l'acide cyanhydrique  $HCN$  à basse altitude seulement, etc. Cette différence tend généralement à se manifester aux altitudes où les incertitudes sur les profils d'abondances sont les plus importantes, excepté pour le méthane  $CH_4$ , le propane  $C_3H_8$  et le dioxyde de carbone  $CO_2$ .

En toute rigueur, il nous aurait donc fallu considérer près de 5000 exécutions du programme pour réaliser une véritable étude statistique. La principale limitation nous ayant contraint à



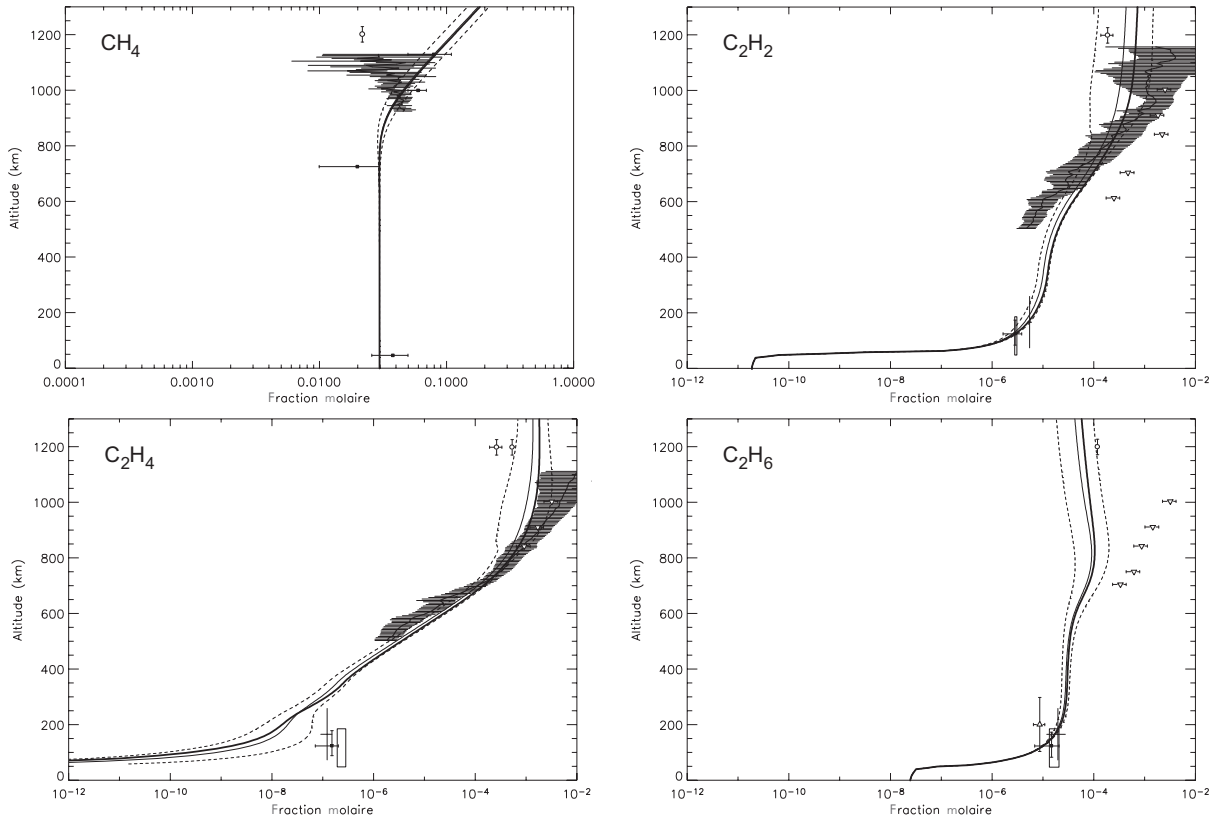


FIG. 5.13: Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance des hydrocarbures ( $C_1, C_2$ ) obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Hidayat et al. (1997). Différentes observations ont été reportées, incluant leurs barres d'erreur en abondance et en altitude. Les boîtes représentent les observations CIRS sur Cassini (Flasar et al. (2005)), les triangles blancs ( $\nabla$ ) les observations UVIS sur Cassini (Shemansky et al. (2005)), les cercles blancs ( $\circ$ ) les observations INMS sur Cassini (Waite et al. (2005)), les réticules noirs (+) les observations ISO (Coustenis et al. (2003)), les lignes horizontales noires les réanalyses des observations UVS sur Voyager 1 (Vervack et al. (2004)) et les carrés noirs ( $\blacksquare$ ) les observations IRIS sur Voyager 1 proche de l'équateur (Coustenis et Bézard (1995)). Pour l'éthane  $C_2H_6$ , les triangles blancs ( $\Delta$ ) représentent les observations infrarouges IRHS-IRTF (Livengood et al. (2002)).

adopter cette approximation lors de ce travail est le temps de calcul. Pour générer un ensemble de 500 résultats, il nous faut actuellement près d'une semaine de calculs<sup>2</sup>. Générer un ensemble de 5000 résultats par cette méthode nous prendrait donc au moins dix fois plus de temps, soit près de deux mois et demi.

Nous retrouvons les tendances discutées précédemment quant à l'évolution de l'incertitude

<sup>2</sup>33750 min CPU pour 500 profils sur un processeur Intel 32 bits 3 GHz. L'utilisation de 4 ou 5 processeurs en parallèle nous permettait de diviser d'autant ce temps de calcul.

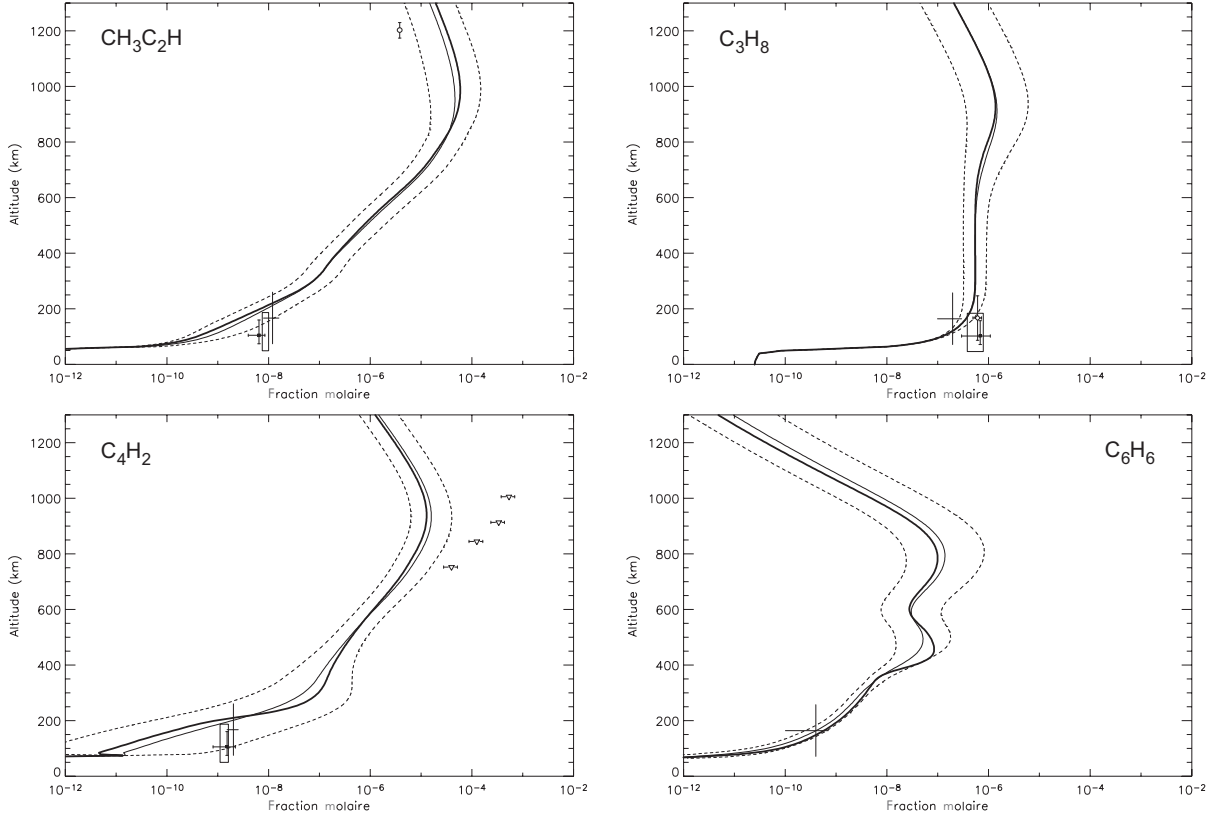


FIG. 5.14: Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance des hydrocarbures ( $C_n$  avec  $n \geq 3$ ) obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Hidayat et al. (1997). Différentes observations ont été reportées, incluant leurs barres d'erreur en abondance et en altitude. Les boîtes représentent les observations CIRS sur Cassini (Flasar et al. (2005)), les triangles blancs ( $\nabla$ ) les observations UVIS sur Cassini (Shemansky et al. (2005)), les cercles blancs ( $\circ$ ) les observations INMS sur Cassini (Waite et al. (2005)), les réticules noirs (+) les observations ISO (Coustenis et al. (2003)), les lignes horizontales noires les réanalyses des observations UVS sur Voyager 1 (Vervack et al. (2004)) et les carrés noirs ( $\blacksquare$ ) les observations IRIS sur Voyager 1 proche de l'équateur (Coustenis et Bézard (1995)). Pour l'éthane  $C_3H_8$ , les triangles blancs ( $\Delta$ ) représentent les observations infrarouges TEXES-IRTF (Roe et al. (2003)).

sur le profil d'abondance en fonction du composé et de l'altitude considérés. Bien que toujours soumises aux limitations exposées dans le paragraphe 5.1.4, les comparaisons entre nos résultats et les observations disponibles sont satisfaisantes. Dans la haute atmosphère, les observations elles-mêmes semblent souffrir de contradictions flagrantes, notamment entre les données UVIS et INMS, et nous ne chercherons donc pas à les commenter. Dans la basse atmosphère toutefois, la plupart des données observationnelles sont incluses dans nos limites  $1\sigma$  ou leurs barres d'erreur se superposent avec les nôtres. Les seules exceptions semblent être l'éthylène  $C_2H_4$  et le dioxyde de carbone  $CO_2$ .

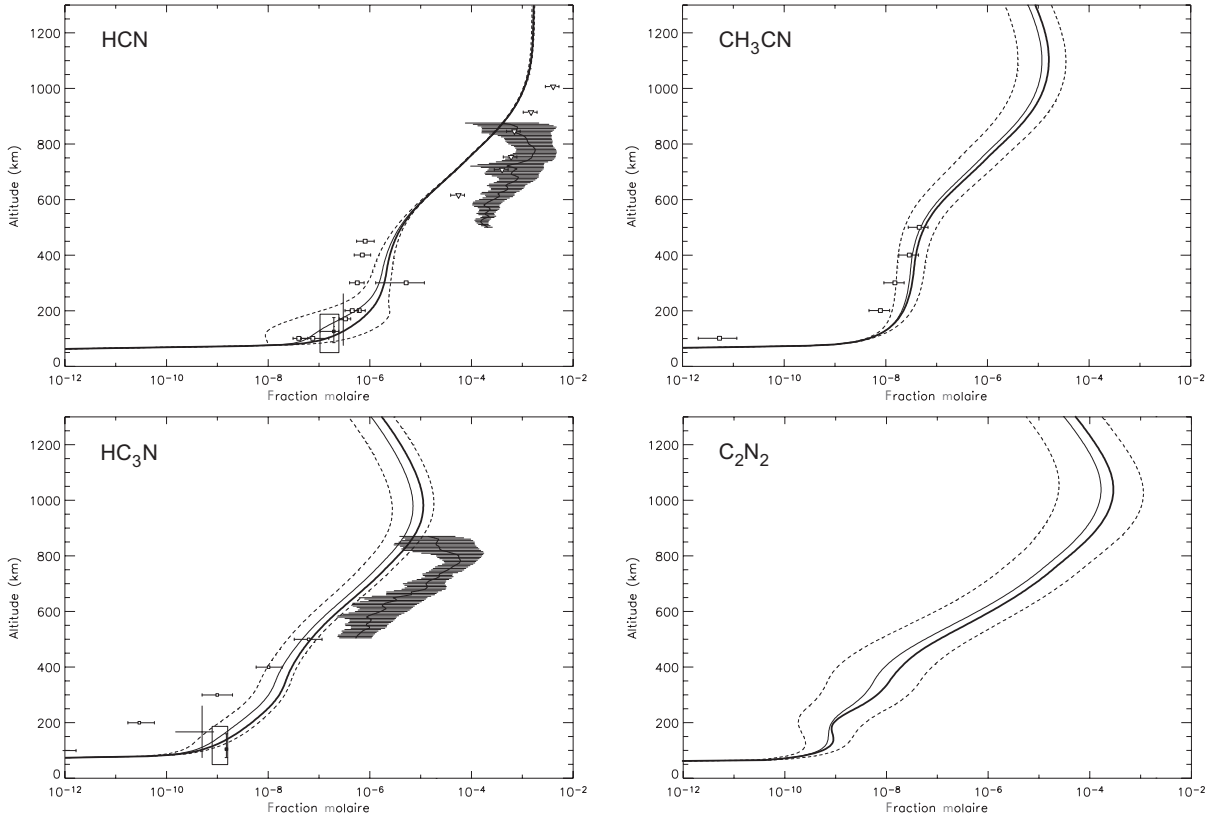


FIG. 5.15: Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance des nitriles obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Hidayat et al. (1997). Différentes observations ont été reportées, incluant leurs barres d'erreur en abondance et en altitude. Les boîtes représentent les observations CIRS sur Cassini (Flasar et al. (2005)), les triangles blancs ( $\nabla$ ) les observations UVIS sur Cassini (Shemansky et al. (2005)), les réticules noirs (+) les observations ISO (Coustenis et al. (2003)), les lignes horizontales noires les réanalyses des observations UVS sur Voyager 1 et (Vervack et al. (2004)), les carrés noirs (■) les observations IRIS sur Voyager 1 proche de l'équateur (Coustenis et Bézard (1995)), les carrés blancs (□) les observations millimétriques IRAM (Hidayat et al. (1997); Tanguy et al. (1990)).

Alors que la sous-estimation de l'éthylène  $C_2H_4$  par les modèles théoriques est un problème récurrent sans doute lié à certains processus dynamiques spécifiques (Lebonnois, communication personnelle), les observations du dioxyde de carbone  $CO_2$  ont pu être assez correctement reproduites par les modèles théoriques précédents. Ce problème nous a poussés à effectuer une étude de sensibilité sur le flux externe de composés oxygénés. Contrairement à une étude de sensibilité classique se limitant à faire varier un paramètre d'entrée indépendamment des autres, notre approche nous permet avantageusement de tester l'influence globale des incertitudes photochimiques sur la variation, voire même l'introduction ou l'élimination, d'un tel paramètre.

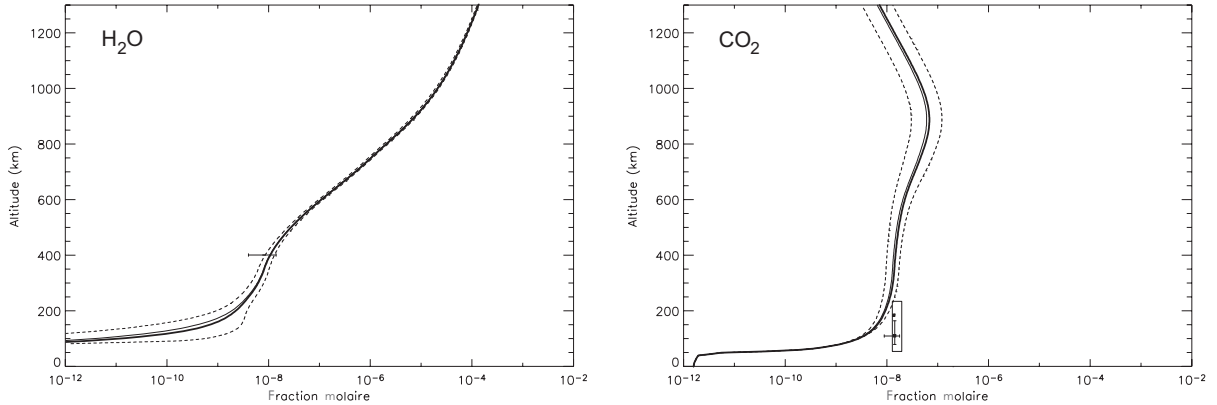


FIG. 5.16: *Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance des composés oxygénés obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Hidayat et al. (1997). Différentes observations ont été reportées, incluant leurs barres d'erreur en abondance et en altitude. Les boîtes représentent les observations CIRS sur Cassini (Flasar et al. (2005)), les réticules noirs (+) les observations ISO (Coustenis et al. (1998)) et les carrés noirs (■) les observations IRIS sur Voyager 1 proche de l'équateur (Coustenis et Bézard (1995)).*

### 5.2.2 Influence du profil d'ablation d'eau H<sub>2</sub>O

Les calculs précédents supposaient dans un premier temps un flux d'eau H<sub>2</sub>O déposé à la limite supérieure du modèle (1300km), dont la valeur s'élevait à  $5 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (Feuchtgruber et al. (1997)). Cette hypothèse n'était cependant pas très réaliste car l'apport de matière oxygénée est constituée, du moins en partie, par la chute de poussière interplanétaire et de micrométéorite dont l'ablation se produit à des niveaux d'altitude proche de 700 km (English et al. (1996)). Nous avons donc supposé dans un deuxième temps que l'eau H<sub>2</sub>O était distribuée dans l'atmosphère de Titan selon un profil d'ablation proche de celui calculé par English et al. (1996), adapté ensuite par Lara et al. (1996), et équivalent à un taux de déposition intégré d'eau H<sub>2</sub>O de  $3.1 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à la tropopause.

Ces nouveaux résultats sont reportés sur la partie droite de la figure 5.17, la partie gauche reprenant les résultats exposés dans la section précédente afin de mettre en valeur leur évolution lors de cette étude de sensibilité. La distribution des profils d'abondance d'eau H<sub>2</sub>O, bien qu'affectée par l'évolution de ce paramètre, n'en reste pas moins cohérente avec les observations (Coustenis et al. (1998)). La distribution des profils d'abondance du dioxyde de carbone CO ne semble pas sensible à l'évolution de ce paramètre, et reste donc toujours en accord avec les observations, du moins celles choisies comme conditions limites (Gurwell et Muhleman (2000); Flasar et al. (2005)). Cependant, malgré notre prise en compte des incertitudes purement chimiques, les résultats théoriques concernant le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> sont toujours en désaccord avec

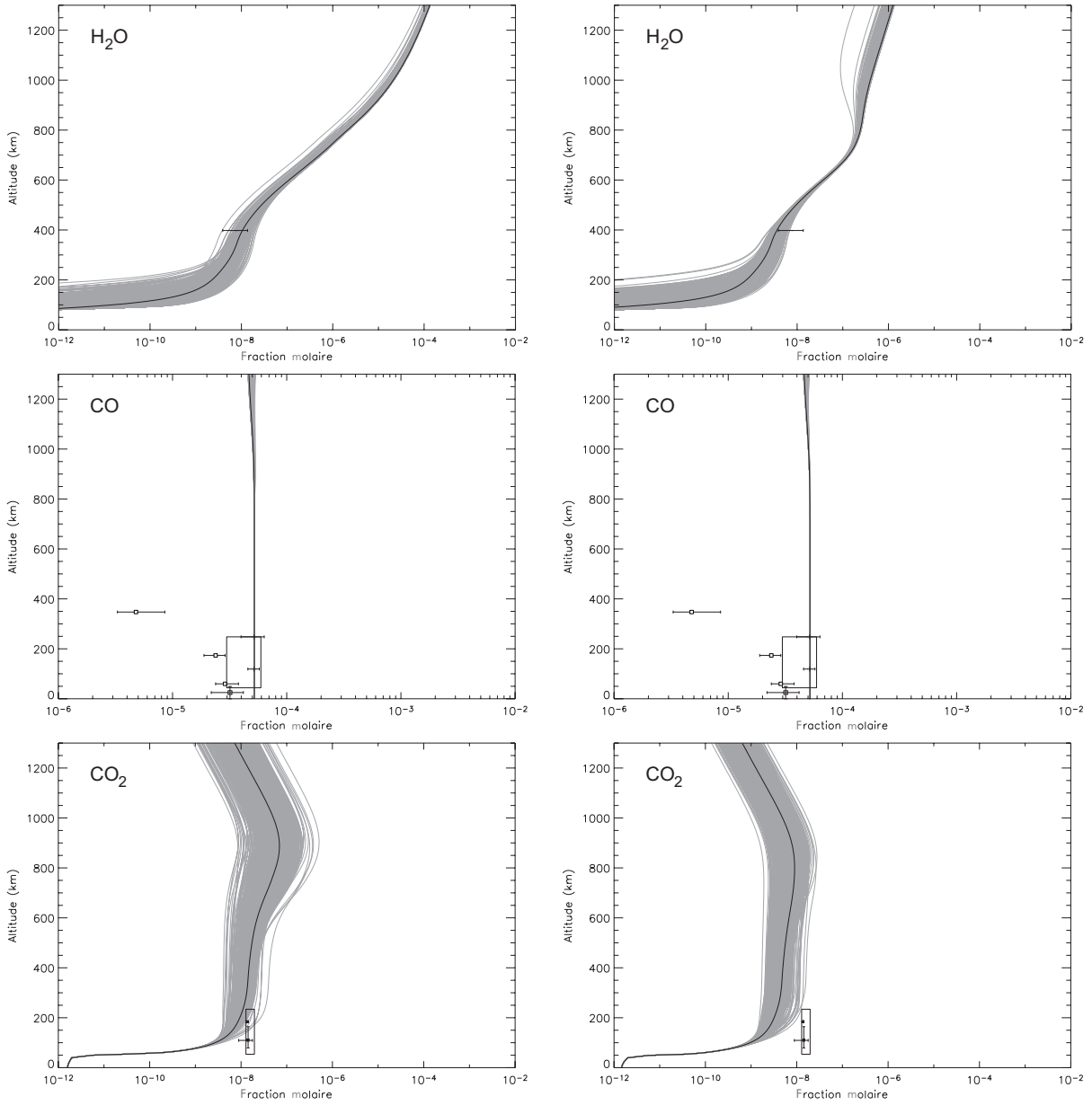


FIG. 5.17: *Profils d'abondance des composés oxygénés obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Hidayat et al. (1997). À gauche figurent les profils calculés avec un flux d'eau  $H_2O$  déposé à la limite supérieure du modèle (Feuchtgruber et al. (1997)). À droite figurent les profils calculés avec un profil d'ablation proche de celui calculé par English et al. (1996).*

les données observationnelles (Coustenis et Bézard (1995); Flasar et al. (2005)), désaccord dont l'amplitude est même plus importante que dans le cas précédent.

Une solution à ce problème serait de considérer un autre profil d'ablation, avec un flux intégré supérieur à celui que nous avons testé. Un flux deux fois supérieur à celui prédit par

le modèle d'ablation de English et al. (1996) est d'ailleurs nécessaire dans le modèle de Lara et al. (1996) pour que leurs résultats soient cohérents avec les observations IRIS (Coustenis et al. (1998)). Leur hypothèse est loin d'être arbitraire, puisque le modèle d'ablation de English et al. (1996) repose lui-même sur des estimations incertaines du flux de particules interplanétaires existant au voisinage de Saturne, omet de plus de considérer des sources externes à l'orbite de Titan (comme par exemple Hypérion, Iapetus, Phoebe) et sous-estime alors sans doute le flux de particules composées d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  dans le système chronien (Banaszkiewicz et Krivov (1997); Coustenis et al. (1998)).

Une autre solution serait de considérer un flux externe constitué d'autres composés oxygénés que l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . Rappelons que la représentation théorique détaillée des observations de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère de Saturne requiert un apport significatif de composés oxygénés supplémentaires tels que le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  et le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (Moses et al. (2000b)). Ces composés sont parmi les constituants majoritaires des comètes, dans des proportions moyennes respectives de 100:20:6, c'est-à-dire que pour 100 molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , il y a 20 molécules de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  et 6 de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (Despois (1997)). Or, les poussières interplanétaires et les micrométéorites considérées dans le modèle d'ablation de English et al. (1996) sont probablement le résultat d'un dégazage de noyaux cométaires, et nous pouvons supposer alors que la composition de ces poussières est donc similaire à une composition cométaire moyenne. En conséquence, l'adoption d'un taux de déposition intégré d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  et de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  s'élevant respectivement à  $3.1 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $6.2 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  et  $1.86 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à la tropopause pourrait peut-être permettre de retrouver à l'avenir une certaine cohérence entre les prévisions théoriques et les observations. Néanmoins, tester ces différentes hypothèses nécessitera d'abord un profond travail, où les processus d'ablation et de déposition météoritique ainsi que les diverses compositions de type cométaire envisageables seront étudiés en détail.

### 5.2.3 Budget photochimique du méthane

La propagation des incertitudes sur les constantes de vitesse de réactions dans l'atmosphère de Titan entraîne nécessairement d'importantes incertitudes sur les taux de production et de disparition chimiques. Comme nous l'avons évoqué précédemment, assigner des voies réactionnelles prépondérantes dans un schéma photochimique représentatif de l'atmosphère de Titan - et promouvoir par conséquence des déterminations expérimentales spécifiques - sur les seules bases des taux de production et destruction chimiques nominaux est injustifié, voire hasardeux, sans une analyse complète des incertitudes du système. Pour illustrer ce problème, nous appliquons ici nos résultats au budget photochimique du méthane  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère de Titan, et tout

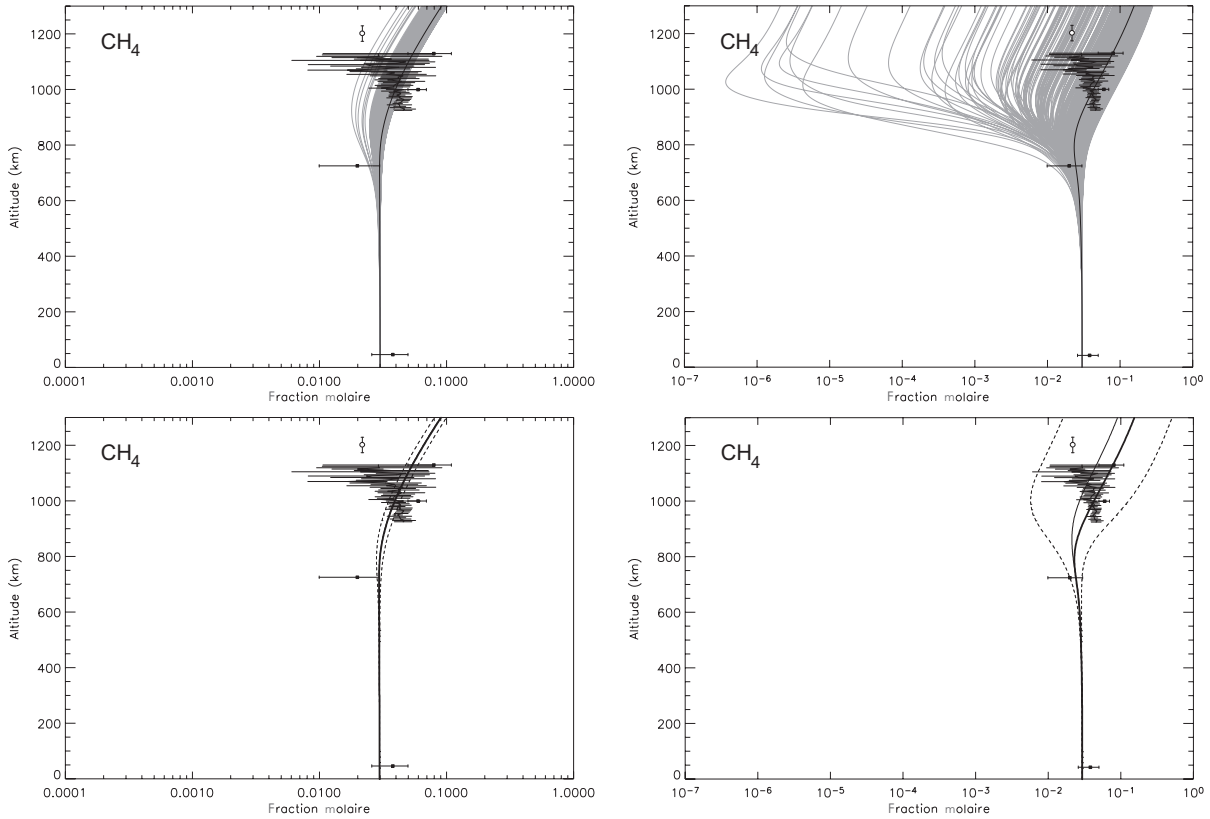


FIG. 5.18: Différentes distributions des profils d'abondance du méthane  $CH_4$  obtenues après 500 tirages en utilisant les profils de diffusion turbulente Strobel et al. (1992) (gauche) et Toubanc et al. (1995) (droite).

particulièrement à sa destruction chimique, véritable moteur de la chimie des hydrocarbures.

La distribution dérivée de l'utilisation du profil de diffusion turbulente de Strobel et al. (1992) présente un facteur d'incertitude sur l'abondance de méthane  $F_{y_{CH_4}}^S$  tel que  $1 < F_{y_{CH_4}}^S < 1.12$ . La distribution dérivée de l'utilisation du profil de diffusion turbulente de Toubanc et al. (1995) présente un facteur d'incertitude sur l'abondance de méthane  $F_{y_{CH_4}}^T$  tel que  $1 < F_{y_{CH_4}}^T < 5.75$ . La distribution dérivée de l'utilisation du profil de diffusion turbulente de Hidayat et al. (1997), quant à elle, présente effectivement un facteur d'incertitude sur l'abondance de méthane  $F_{y_{CH_4}}^H$  intermédiaire tel que  $1 < F_{y_{CH_4}}^H < 1.22$ . Le facteur d'incertitude du méthane  $F_{y_{CH_4}}$  aurait donc tendance à augmenter avec une diminution de l'altitude de l'homopause (cf. figure 2.11). L'exploitation des résultats dérivés de notre profil de diffusion turbulente déduites des mesures INMS (Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006)) reste hasardeuse. En effet, la détermination exacte de son homopause est une tâche rendue difficile par le fait que ce profil est quasiment confondu dans la haute atmosphère avec le profil de diffusion moléculaire. Cependant, au vu des valeurs

du facteur d'incertitude sur l'abondance de méthane ( $1 < F_{y_{CH_4}}^{INMS} < 3.39$ ), et en se fiant à la tendance décrite ci-dessus, l'homopause de ce profil devrait être intermédiaire entre celles des profils Toubanc et al. (1995) et Hidayat et al. (1997).

Nous nous limiterons dans la suite de ce travail aux deux distributions extrêmes obtenues pour les profils d'abondance du méthane  $CH_4$ , et rappelées sur la figure 5.18. L'ensemble des résultats obtenus peut être ainsi être considéré comme représentatif des bornes supérieures et inférieures à escompter d'une telle étude.

Strobel et al. (1992)		Toubanc et al. (1995)	
Réactions	Flux ( $cm^2s^{-1}$ )	Réactions	Flux ( $cm^2s^{-1}$ )
Destruction du méthane $L_{CH_4}$		Destruction du méthane $L_{CH_4}$	
$C_2H + CH_4$ .....	$6.88^{+1.66}_{-3.80} \times 10^9$	$C_2H + CH_4$ .....	$4.32^{+1.78}_{-2.29} \times 10^9$
$CH_4 + h\nu$ .....	$3.23^{+0.22}_{-0.21} \times 10^9$	$CH_4 + h\nu$ .....	$2.71^{+2.19}_{-1.29} \times 10^9$
$CH + CH_4$ .....	$2.39^{+6.27}_{-2.01} \times 10^9$	$CH + CH_4$ .....	$2.25^{+10.25}_{-2.06} \times 10^9$
$C_2 + CH_4$ .....	$2.35^{+2.22}_{-1.65} \times 10^9$	$C_2 + CH_4$ .....	$1.88^{+2.24}_{-1.37} \times 10^9$
$C_4H + CH_4$ .....	$7.37^{+10.13}_{-7.02} \times 10^8$	$^1CH_2 + CH_4$ .....	$6.23^{+17.17}_{-5.14} \times 10^8$
$^1CH_2 + CH_4$ .....	$5.24^{+5.66}_{-3.41} \times 10^8$	$C_4H + CH_4$ .....	$4.81^{+5.39}_{-4.34} \times 10^8$
$C_6H + CH_4$ .....	$5.14^{+12.96}_{-5.04} \times 10^7$	$C_6H + CH_4$ .....	$7.02^{+8.98}_{-6.71} \times 10^7$
Total =	$1.62^{+1.21}_{-0.88} \times 10^{10}$	Total =	$1.23^{+1.88}_{-0.80} \times 10^{10}$
Production du méthane $P_{CH_4}$		Production du méthane $P_{CH_4}$	
$H + CH_3$ .....	$7.84^{+31.26}_{-7.21} \times 10^7$	$H + CH_3$ .....	$1.43^{+13.27}_{-1.23} \times 10^7$
$C_2H_6 + h\nu$ .....	$1.74^{+0.26}_{-1.06} \times 10^7$	$C_2H_6 + h\nu$ .....	$1.16^{+0.8}_{-0.83} \times 10^6$
$CH_3 + C_2H_3$ .....	$2.83^{+22.67}_{-2.61} \times 10^6$	$CH_3 + C_2H_3$ .....	$9.73^{+32.27}_{-8.89} \times 10^6$
Total =	$9.86^{+33.79}_{-8.53} \times 10^7$	Total =	$2.52^{+16.58}_{-2.2} \times 10^7$
Budget total du méthane $\mathcal{B}_{CH_4}$	$1.61^{+1.24}_{-0.89} \times 10^{10}$	Budget total du méthane $\mathcal{B}_{CH_4}$	$1.23^{+1.90}_{-0.80} \times 10^{10}$
Temps de vie photochimique (ans)	$15.7^{+19.7}_{-6.75} \times 10^6$	Temps de vie photochimique (ans)	$20.7^{+38.6}_{-12.6} \times 10^6$

TAB. 5.2: *Taux de destruction et de production du méthane  $CH_4$ .*

Nous n'avons pas implémenté dans notre programme une routine nous permettant de calculer directement les taux de production et de destruction chimiques de chaque espèce. Pour ces calculs, nous avons dû considérer *a posteriori* l'ensemble des réactions élémentaires reportées dans le tableau de résultats 5.2.

La vitesse de disparition du méthane  $v_{CH_4}^L(z)$ , en molécules  $cm^{-3}s^{-1}$ , s'écrit :

$$v_{CH_4}^L(z) = -\frac{d[CH_4](z)}{dt} = -\sum_i k_i(z)n^2(z)y_{CH_4}(z)y_{R_i}(z) + J_{CH_4}(z)n(z)y_{CH_4}(z) \quad (5.16)$$

où  $k_i(z)$  est la constante de la réaction à l'altitude  $z$  entre le méthane  $CH_4$  et tout réactif  $R_i$  susceptible de participer à sa disparition. Nous avons ensuite intégré cette vitesse de disparition



sur toute la colonne d'atmosphère pour donner le taux de disparition résultant  $L_{\text{CH}_4}$  :

$$\begin{aligned} L_{\text{CH}_4} &= \int_z v_{\text{CH}_4}^L(z) = \int_z \left| -\frac{d[\text{CH}_4](z)}{dt} \right| \\ &= \int_z \sum_i k_i(z) n^2(z) y_{\text{CH}_4}(z) y_{\text{R}_i}(z) + J_{\text{CH}_4}(z) n(z) y_{\text{CH}_4}(z) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Ce taux de disparition du méthane  $L_{\text{CH}_4}$  est alors positif et s'exprime en molécules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Pour sa valeur nominale ainsi que ses limites minimales et maximales, nous avons alors posé :

$$L_{\text{CH}_4}^{\text{nom}} = \int_z \sum_i k_i(z) n^2(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{nom}}(z) y_{\text{R}_i}^{\text{nom}}(z) + J_{\text{CH}_4}(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{nom}}(z) \quad (5.18)$$

$$L_{\text{CH}_4}^{\text{min}} = \int_z \sum_i k_i(z) n^2(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{min}}(z) y_{\text{R}_i}^{\text{min}}(z) + J_{\text{CH}_4}(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{min}}(z) \quad (5.19)$$

$$L_{\text{CH}_4}^{\text{max}} = \int_z \sum_i k_i(z) n^2(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{max}}(z) y_{\text{R}_i}^{\text{max}}(z) + J_{\text{CH}_4}(z) y_{\text{CH}_4}^{\text{max}}(z) \quad (5.20)$$

La vitesse de production du méthane  $v_{\text{CH}_4}^P(z)$ , en molécules  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , s'écrit :

$$v_{\text{CH}_4}^P(z) = \frac{d[\text{CH}_4](z)}{dt} = \sum_i \sum_j k_{ij}(z) n^2(z) y_{\text{R}_i}(z) y_{\text{R}_j}(z) + \sum_l J_l(z) n(z) y_{\text{R}_l}(z) \quad (5.21)$$

où  $k_{ij}(z)$  est la constante de la réaction à l'altitude  $z$  entre tous les réactifs  $\text{R}_i$  et  $\text{R}_j$  susceptibles de produire du méthane  $\text{CH}_4$ , et  $J_l(z)$  toute photolyse de l'espèce  $\text{R}_l$  susceptible d'en former. Nous avons ensuite intégré cette vitesse de production sur toute la colonne d'atmosphère pour donner le taux de production résultant  $P_{\text{CH}_4}$  :

$$\begin{aligned} P_{\text{CH}_4} &= \int_z v_{\text{CH}_4}^P(z) = \int_z \frac{d[\text{CH}_4](z)}{dt} \\ &= \int_z \sum_i \sum_j k_{ij}(z) n^2(z) y_{\text{R}_i}(z) y_{\text{R}_j}(z) + \sum_l J_l(z) n(z) y_{\text{R}_l}(z) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Ce taux de production du méthane  $P_{\text{CH}_4}$  est alors positif et s'exprime en molécules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Pour sa valeur nominale ainsi que ses limites minimales et maximales, nous avons alors posé :

$$P_{\text{CH}_4}^{\text{nom}} = \int_z \sum_i \sum_j k_{ij} n^2(z) y_{\text{R}_i}^{\text{nom}}(z) y_{\text{R}_j}^{\text{nom}}(z) + \sum_l J_l(z) n(z) y_{\text{R}_l}^{\text{nom}}(z) \quad (5.23)$$

$$P_{\text{CH}_4}^{\text{min}} = \int_z \sum_i \sum_j k_{ij} n^2(z) y_{\text{R}_i}^{\text{min}}(z) y_{\text{R}_j}^{\text{min}}(z) + \sum_l J_l(z) n(z) y_{\text{R}_l}^{\text{min}}(z) \quad (5.24)$$

$$P_{\text{CH}_4}^{\text{max}} = \int_z \sum_i \sum_j k_{ij} n^2(z) y_{\text{R}_i}^{\text{max}}(z) y_{\text{R}_j}^{\text{max}}(z) + \sum_l J_l(z) n(z) y_{\text{R}_l}^{\text{max}}(z) \quad (5.25)$$

Le budget photochimique du méthane  $\mathcal{B}_{\text{CH}_4}$  s'exprime alors comme :

$$\mathcal{B}_{\text{CH}_4} = P_{\text{CH}_4} - L_{\text{CH}_4} \quad (5.26)$$

Nous avons choisi d'utiliser dans les calculs présentés ici les constantes de réactions (ou les constantes de photodissociations) nominales tirées de nos résultats, afin de ne pas comptabiliser les incertitudes photochimiques deux fois de suite. En effet, dans notre modèle intégrant une approche de Monte-Carlo, les incertitudes sur les paramètres cinétiques sont des paramètres d'entrée et les incertitudes sur les profils d'abondance des paramètres de sortie, conséquence directe des premiers, et sur lesquels nous raisonnons exclusivement à présent.

Cette approche a très certainement tendance à surestimer les taux maxima et sous-estimer les taux minima puisque nous considérons à chaque fois les profils d'abondance extrêmes, qui ne font sans doute pas parti du même ensemble de profils obtenus au terme d'un seul et unique tirage aléatoire sur lequel s'effectue le calcul de Monte-Carlo. En toute rigueur, il nous faudrait comme précédemment traiter de façon statistique l'ensemble des distributions log-normales des taux de production et destruction chimiques obtenues à l'issu des 500 exécutions du calcul de Monte-Carlo et leur attacher une valeur nominale, une valeur moyenne géométrique et un facteur d'incertitude. Cela nécessiterait de manipuler un nombre très important de fichiers de sortie, chacun propre à la distribution d'un paramètre cinétique. La procédure requise pour traiter ces fichiers, théoriquement faisable, n'a malheureusement pas été implémentée pour l'instant et nous n'avons pas conservé les fichiers de sortie relatifs aux constantes de vitesse des réactions thermiques.

Nous vérifions que l'augmentation du facteur d'incertitude du méthane  $F_{y_{\text{CH}_4}}$  entraîne une augmentation des incertitudes sur son budget photochimique. Pour  $F_{y_{\text{CH}_4}}^S$ ,  $7.2 \times 10^9 < \mathcal{B}_{\text{CH}_4} < 2.85 \times 10^{10}$ . Pour  $F_{y_{\text{CH}_4}}^T$ ,  $4.3 \times 10^9 < \mathcal{B}_{\text{CH}_4} < 3.13 \times 10^{10}$ . Nos résultats sont de plus en assez bon accord avec les budgets photochimiques du méthane dans l'atmosphère de Titan disponibles dans la littérature, du moins dans la mesure où nos barres d'erreurs se superposent aux valeurs

publiées. C'est notamment le cas avec les valeurs proposées par Yung et al. (1984) et Lara et al. (1996), puisque l'utilisation de chaque coefficient de diffusion turbulente considéré permet de les retrouver. Seule l'utilisation du coefficient de diffusion turbulente avancé par Toubanc et al. (1995) permet cependant d'avoir des barres d'erreurs suffisamment importantes pour retrouver la valeur proposée par Wilson et Atreya (2004).

Référence	Budget photochimique du méthane $\mathcal{B}_{\text{CH}_4}$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
Yung et al. (1984)	$1.44 \times 10^{10}$
Lara et al. (1996)	$7.97 \times 10^9$
Wilson et Atreya (2004)	$4.80 \times 10^9$

La figure 5.19 présente en particulier le taux de destruction photochimique total du méthane  $L_{\text{CH}_4}$  pour nos deux profils de diffusion turbulente considérés, en détaillant les principales réactions qui y contribuent. Dans la haute atmosphère, ces réactions principales sont  $\text{CH}_4 + h\nu$ ,  $\text{CH} + \text{CH}_4$  et  $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_4$ . Dans la basse atmosphère, ces réactions principales sont  $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2 + \text{CH}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H} + \text{CH}_4$  et  $\text{C}_6\text{H} + \text{CH}_4$ . Les taux de destruction photochimique du méthane  $L_{\text{CH}_4}$  spécifiques à chacune de ces réactions sont illustrés par la figure 5.19. Le taux de destruction photochimique total du méthane  $L_{\text{CH}_4}$  qui en résulte, présente alors deux maxima locaux, situés respectivement à 250 km et 750 km d'altitude, et un minimum à 650 km d'altitude. Cette figure détaille en outre les contributions respectives des principaux processus sur l'ensemble de l'atmosphère, mais aussi plus spécifiquement aux hautes et basses altitudes.

Nos résultats sont en partie cohérents avec les conclusions datant des tous premiers modèles photochimiques (Allen et al. (1980); Yung et al. (1984)) :

- À haute altitude, la photodissociation directe du méthane  $\text{CH}_4 + h\nu$  est la voie principale de sa destruction.
- À basse altitude, sa réaction avec le radical éthyne  $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$ , participant à sa photodissociation catalysée par l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ , est prépondérante.
- Puisque le flux solaire augmente rapidement entre 100 et 230 nm, et que l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  est l'espèce la plus susceptible d'absorber ces photons moins énergétiques trouvés dans la basse atmosphère, l'efficacité de ce processus catalytique est même supérieure à celle de la photolyse directe à haute altitude.

Nous pouvons ainsi vérifier la prédominance de ces processus dans les calculs des taux de destruction photochimique nominaux  $L_{\text{CH}_4}^{\text{nom}}$  et minimaux  $L_{\text{CH}_4}^{\text{min}}$ , et ce pour les deux profils de diffusion turbulente considérés. En effet, ces deux processus contribuent à plus de 50% de la destruction photochimique du méthane  $\text{CH}_4$ , aussi bien chacun à ses altitudes spécifiques que les deux combinés sur la totalité de l'atmosphère. La seule exception minime concerne le taux

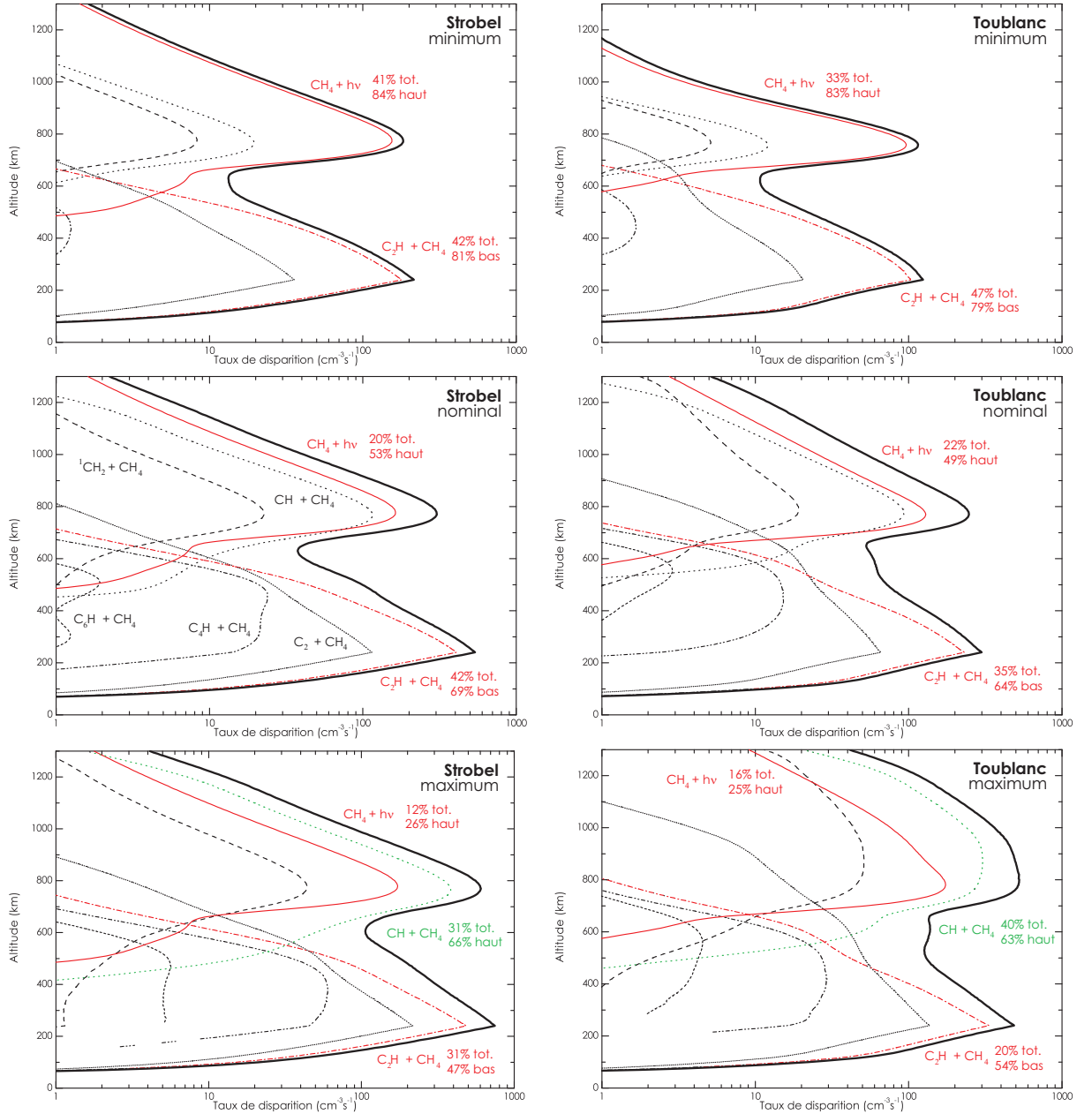


FIG. 5.19: Contributions minimales (haut), nominales (milieu) et maximales (bas) des principales réactions au taux de destruction photochimique du méthane  $L_{\text{CH}_4}$  obtenues après 500 tirages en utilisant les profils de diffusion turbulente Strobel et al. (1992) (gauche) et Toublanc et al. (1995) (droite).

de destruction photochimique nominal avec le profil de diffusion turbulente dérivé de Toublanc et al. (1995), noté  $L_{\text{CH}_4}^{\text{nom}T}$ , pour lequel la photolyse directe ne contribue qu'à 49% à haute altitude et n'y est donc pas strictement prépondérante.

Nous pouvons vérifier également sur l'ensemble des résultats la prédominance du processus

de photodissociation catalytique sur la photolyse directe, avec cependant des rapports d'efficacité variant de 1 pour  $L_{\text{CH}_4}^{\text{min}S}$  à 2.6 pour  $L_{\text{CH}_4}^{\text{max}S}$ . En adoptant le profil de diffusion turbulente dérivé de Toubanc et al. (1995), la différence d'efficacité entre les deux processus pour détruire le méthane  $\text{CH}_4$  semble globalement moins importante qu'en adoptant le profil de diffusion turbulente dérivée de Strobel et al. (1992).

Toutefois, nos résultats concernant les taux de destruction photochimique maximaux  $L_{\text{CH}_4}^{\text{max}}$  présentent des caractéristiques qui vont à l'encontre des conclusions tirées de modélisations photochimiques de type classique. Ainsi pour ces deux profils, le processus de destruction de méthane  $\text{CH}_4$  prépondérant aussi bien à haute altitude que sur la totalité de l'atmosphère n'est plus un des processus photolytiques envisagés auparavant, mais sa réaction avec le radical méthylidyne  $\text{CH} + \text{CH}_4$ . Ce processus est ainsi plus de deux fois plus efficace que la photolyse directe à haute altitude et au moins aussi efficace que la photodissociation catalytique à basse atmosphère, selon le profil de diffusion turbulente considéré.

Bien que cette réaction ait déjà été considérée comme une source importante quant à la formation d'hydrocarbures lourds, et tout particulièrement pour celle de l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$ , dans les atmosphères planétaires (Moses et al. (2000a); Wilson et Atreya (2004); Moses et al. (2005)), jamais les modèles photochimiques de type classique n'ont pu mettre en évidence sa prépondérance éventuelle dans la destruction photochimique du méthane  $\text{CH}_4$ . Sans une telle analyse de propagation d'incertitudes, ceci n'aurait pu se faire.

Ce résultat illustre parfaitement la nature stochastique d'un modèle de l'atmosphère de Titan et la nécessité de tenir compte de ses non-linéarités par une approche statistique avant de tirer toute conclusion des résultats d'un modèle photochimique. D'après notre revue des incertitudes photochimiques dans l'atmosphère de Titan exposée au chapitre 4, cette réaction  $\text{CH} + \text{CH}_4$  n'est en effet même pas de celles dont l'incertitude est la plus importante; l'existence de déterminations expérimentales à des conditions adaptées à l'atmosphère de Titan (Canosa et al. (1997); Fleurat-Lessard et al. (2002)) nous ont poussés à lui assigner un facteur d'incertitude plutôt faible ( $F_i(300\text{ K}) = 3.0$  et  $g_i = 50$ ). De telles barres d'erreur sur le taux de réaction associé à cette réaction, et l'importance que pouvait alors prendre celle-ci dans le système, ne pouvaient donc en aucun cas être appréhendées sur la seule base de son facteur d'incertitude.

Bien évidemment, il est important de rappeler ici qu'au cours de ce travail nous n'avons pas considéré la propagation des incertitudes spécifiques aux processus de photodissociation, et notamment les incertitudes attachées à la photolyse directe du méthane  $\text{CH}_4$  qui, comme nous l'avons montré, peuvent être particulièrement importantes (cf. section 4.2.1). Cette étude comparative en est donc quelque peu biaisée. Le radical méthylidyne  $\text{CH}$  étant cependant un

des fragments primaires de cette photolyse, nous pourrions toutefois supposer que les facteurs d'incertitude sur les taux de destruction décrits ci-dessus devraient évoluer dans le même sens, et nous conserverions ainsi ces conclusions. Seule la prise en compte de toutes les incertitudes pourrait nous permettre cependant de corroborer cette hypothèse, les non-linéarités du modèle de l'atmosphère de Titan la rendant des plus hasardeuses.

#### 5.2.4 Incertitudes sur les photodissociations

Dans la section précédente, nous faisons rapidement référence aux incertitudes portées par les coefficients de photodissociation, notamment  $J_{\text{CH}_4}(z)$  et  $J_{\text{C}_2\text{H}_6}(z)$ . Celles-ci, présentées sur la figure 5.20 auraient été susceptibles d'être utilisées dans les calculs y étant exposés, mais nous avons choisi de les négliger pour éviter toute redondance maladroite d'incertitude.

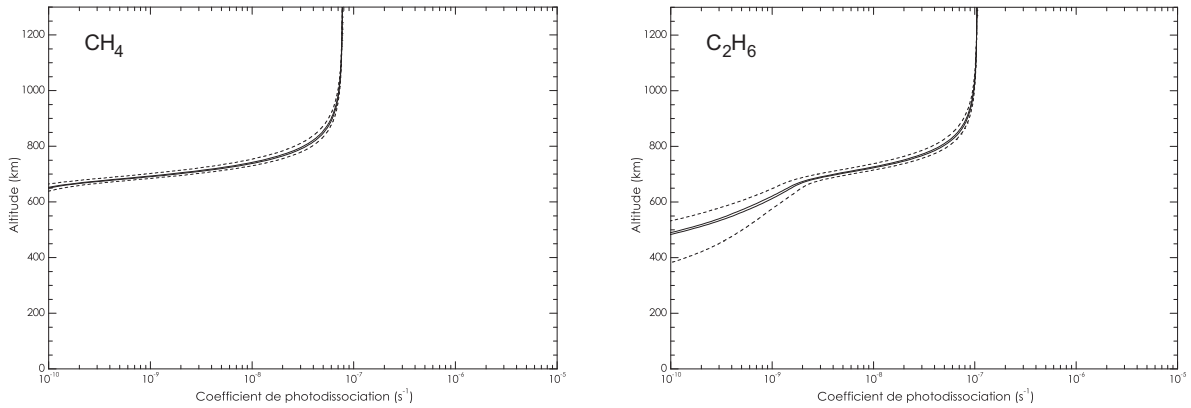


FIG. 5.20: *Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des coefficients de photodissociation du méthane  $\text{CH}_4$  (gauche) et de l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  (droite) obtenues après 500 tirages en utilisant le profil de diffusion turbulente Strobel et al. (1992).*

Nous avons insisté largement dans ce qui précède sur le fait que ces résultats ne constituaient qu'une étape préliminaire à cette analyse de propagation d'incertitudes dans un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan, puisque nous avons choisi de ne pas considérer les incertitudes spécifiques aux processus de photodissociation. Les explications qui suivent ont donc pour but de préciser l'origine de ces incertitudes pourtant obtenues sur les coefficients de photodissociation et présenter les quelques difficultés supplémentaires que pose l'implémentation de ces incertitudes spécifiques, que nous n'avons pas pu aborder lors de ce travail de thèse.

Rappelons que le coefficient de photodissociation  $J_i(z)$  d'un composé  $i$  à l'altitude  $z$  sur un

domaine spectral  $[\lambda_1, \lambda_2]$  est donné par :

$$J_i(z) = \sum_k \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}^i(\lambda, z) q_{i,k}(\lambda, z) F(\lambda, z) d\lambda \right) \quad (5.27)$$

où  $k$  est la voie de photodissociation de rapport de branchement  $q_{i,k}(\lambda, z)$ ,  $\sigma_{abs}^i(\lambda, z)$  la section efficace du composé  $i$  et  $F(\lambda, z)$  la quantité de photons disponibles à l'altitude  $z$  provenant de l'atténuation du flux solaire incident  $F(\lambda, \infty)$  par absorption et diffusion de l'atmosphère.

La calcul de l'intégrale précédente s'effectue en faisant une discrétisation en longueur d'onde, c'est-à-dire en découpant le domaine spectral  $[\lambda_1, \lambda_2]$  en  $n$  intervalles de longueur d'onde  $\partial\lambda_m$  avec  $m \in [1, n]$ . L'incertitude sur  $J_i(z)$  est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta J_i(z) = & \sum_k \sum_m \left( ([q_{i,k}(\lambda, z) F(\lambda, z)] \Delta \sigma_{abs}^i(\lambda, z) + [\sigma_{abs}^i(\lambda, z) F(\lambda, z)] \Delta q_{i,k}(\lambda, z) \right. \\ & \left. + [\sigma_{abs}^i(\lambda, z) q_{i,k}(\lambda, z)] \Delta F(\lambda, z)) \right) \partial\lambda_m \end{aligned} \quad (5.28)$$

Pour chaque composé  $i$ , pour chaque voie de photodissociation  $k$  et dans chaque intervalle de longueur d'onde, il nous faut donc déterminer les incertitudes sur  $\sigma_{abs}^i(\lambda, z)$ ,  $q_{i,k}(\lambda, z)$  et  $F(\lambda, z)$ .

Dans notre travail de thèse, nous n'avons pas implémenté de telles incertitudes dans notre approche de Monte-Carlo. Les incertitudes que nous pouvons néanmoins observer sur les coefficients de photodissociation doivent provenir de nos incertitudes calculées sur les profils d'abondance.

En effet, dans l'approximation d'une atmosphère plan-parallèle, le flux de photons à chaque altitude est donné par :

$$F(\lambda, z) = F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)} \quad (5.29)$$

où  $\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)$  est l'extinction de notre atmosphère à l'altitude  $z$ . Alors :

$$\Delta F(\lambda, z) = \left[ e^{-\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)} \right] \Delta F(\lambda, \infty) + \left[ F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)} \right] \Delta \tau_{ext}(\lambda, z, \theta) \quad (5.30)$$

En négligeant comme nous l'avons fait jusqu'à présent dans ce travail de thèse les incertitudes sur  $\sigma_{abs}^i(\lambda, z)$ ,  $q_{i,k}(\lambda, z)$  et  $F(\lambda, \infty)$ , nous avons donc :

$$\Delta J_i(z) = \sum_k \sum_m \left( [\sigma_{abs}^i(\lambda, z) q_{i,k}(\lambda, z)] \left[ F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)} \right] \Delta \tau_{ext}(\lambda, z, \theta) \right) \partial\lambda_m \quad (5.31)$$

En ne s'intéressant qu'à la phase gazeuse et en négligeant donc la contribution des aérosols :

$$\Delta\tau_{ext}(\lambda, z, \theta) = \Delta\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) + \Delta\tau_{diff}(\lambda, z, \theta) \quad (5.32)$$

Or, dans une atmosphère majoritairement composés d'azote moléculaire  $N_2$ ,

$$\begin{aligned} \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) &= \sum_j \tau_{abs}^j(\lambda, z, \theta) = \sum_j \int_z^\infty \sigma_{abs}^j(\lambda, z) y_j(z) n(z) \frac{dz}{\cos \theta} \\ \tau_{diff}(\lambda, z, \theta) &= \int_z^\infty \int_\Omega \sigma_{diff}^{N_2}(\lambda, z) y_{N_2}(z) n(z) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega dz}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (5.33)$$

En découpant l'atmosphère en couche d'épaisseur  $\partial z$ , nous pouvons appliquer la discrétisation suivante :

$$\begin{aligned} \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) &= \sum_j \partial z \sum_{l>z} \sigma_{abs}^j(\lambda, l) y_j(l) n(l) \frac{1}{\cos \theta} \\ \tau_{diff}(\lambda, z, \theta) &= \sum_{l>z} \partial z \int_\Omega \sigma_{diff}^{N_2}(\lambda, l) y_{N_2}(l) n(l) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (5.34)$$

En supposant toujours que seuls les profils abondances  $y^i(z)$  présentent des incertitudes (la concentration totale  $n(z)$  est alors parfaitement connue), nous avons :

$$\begin{aligned} \Delta\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) &= \sum_j \partial z \sum_{l>z} \sigma_{abs}^j(\lambda, l) \Delta y_j(l) n(l) \frac{1}{\cos \theta} \\ \Delta\tau_{diff}(\lambda, z, \theta) &= \partial z \sum_{l>z} \int_\Omega \sigma_{diff}^{N_2}(\lambda, l) \Delta y_{N_2}(l) n(l) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (5.35)$$

Finalement, sur cet intervalle de longueur d'onde  $\partial\lambda$  pour une couche d'atmosphère d'épaisseur  $\partial z$ , nous avons :

$$\begin{aligned} \Delta J_i(z) &= \sum_k \sum_m \left( [\sigma_{abs}^i(\lambda, z) q_{i,k}(\lambda, z)] [F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z, \theta)}] \right. \\ &\quad \times \left\{ \sum_j \partial z \left[ \sum_{l>z} \sigma_{abs}^j(\lambda, l) \Delta y_j(l) n(l) \frac{1}{\cos \theta} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int_\Omega \sigma_{diff}^{N_2}(\lambda, l) \Delta y_{N_2}(l) n(l) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega}{\cos \theta} \right] \right\} \left. \right) \partial\lambda_m \end{aligned} \quad (5.36)$$

L'incertitude sur les coefficients de photodissociation  $J_i(z)$  dépend donc en partie des incertitudes sur les profils d'abondance  $y^i(z)$ . Ces incertitudes peuvent alors se reporter sur l'ensemble du calcul de transfert radiatif.



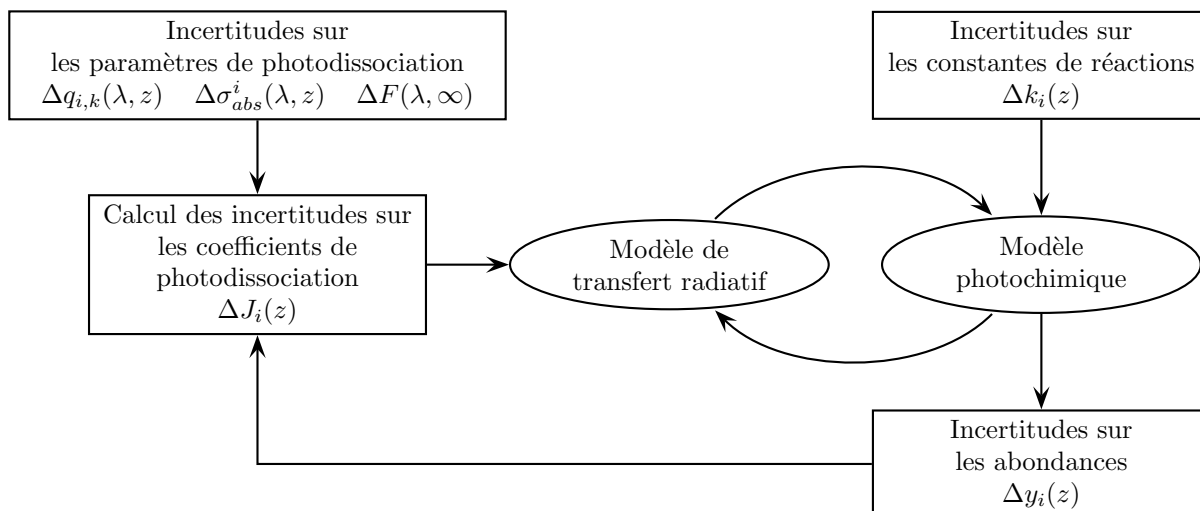


FIG. 5.21: *Principe de la méthode complète de calcul des incertitudes sur les profils d'abondances  $y_i(z)$*

En toute rigueur, les incertitudes sur les différents paramètres de photodissociation  $\sigma_{abs}^i(\lambda, z)$ ,  $q_{i,k}(\lambda, z)$  et  $F(\lambda, \infty)$  devraient être implémentées dans le modèle photochimique pour une meilleure estimation des incertitudes sur les fractions molaires. Les incertitudes sur les abondances influenceraient notablement à leur tour l'incertitude sur les coefficients de photodissociation  $J_i(z)$  et la question de la convergence se poserait alors. Ce principe général est illustré sur la figure 5.21.

### 5.3 Synthèse

Le modèle photochimique de l'atmosphère de Titan que nous avons développé nous a permis de démontrer la puissance de la démarche adoptée pour estimer les incertitudes expérimentales attachées aux profils d'abondance de ses différents constituants, et l'importance que peuvent prendre alors celles-ci et leurs conséquences sur les comparaisons avec les observations. Dans ces derniers chapitres, nous avons d'abord présenté une revue des différentes sources d'incertitudes photochimiques dans l'atmosphère de Titan, et la méthode que nous avons appliquée pour évaluer leur facteur d'incertitude attaché. Cette revue sera publiée dans l'article Hébrard et al. (2006a) (chapitre 4). L'intégration de ces facteurs d'incertitude au sein d'une analyse de propagation d'incertitudes appliquée à l'atmosphère de Titan était l'objet du développement d'une approche de Monte-Carlo, adaptée à la représentation de la nature stochastique d'un modèle photochimique de celle-ci. Le principe général adopté ainsi que les tous premiers résultats ont d'abord été présentés dans l'article Hébrard et al. (2006b) (chapitre 5.1) pour être complétés ensuite de façon plus approfondie (chapitre 5.2).

Notre modèle permet d'obtenir un accord satisfaisant avec la plupart des observations disponibles, dans la mesure où l'imprécision sur les résultats théoriques peut être si significative que les distributions de certains profils d'abondance peuvent s'étendre sur plusieurs ordres de grandeur aux altitudes même des données observationnelles. Par conséquent, toute comparaison entre les abondances théoriques et les observations, ainsi que l'usage qui en est fait, doit être traitée avec précaution. La prise en compte des incertitudes lors de ce travail a ainsi permis de montrer que certains paramètres, et notamment le coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$ , ne sont doute pas aussi étroitement contraints que ce qui pourrait être attendu pour un modèle de l'atmosphère de Titan. D'importantes incertitudes existent également sur les taux de production et de destruction photochimiques ; la réaction du méthane avec le radical méthylidyne  $\text{CH} + \text{CH}_4$  peut ainsi contre toute attente contribuer de façon prépondérante à sa destruction photochimique malgré son faible facteur d'incertitude.

L'origine des composés oxygénés dans l'atmosphère de Titan n'est pour l'instant toujours pas déterminée. Nous favorisons ici une source externe, dont la nature et l'importance semblent déterminants pour le profil d'abondance du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Il reste à quantifier quelque peu les espèces chimiques pénétrant dans l'atmosphère de Titan, ce qui permettra de déterminer si la source de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  est uniquement interne, uniquement externe, ou à la fois interne et externe, et ce toujours à la lumière des incertitudes expérimentales sur les profils d'abondance.

Parmi les étapes du développement du modèle à venir, la première sera nécessairement la prise en compte des incertitudes sur les différents paramètres de photodissociation, afin de permettre le calcul d'incertitudes expérimentales sur les profils d'abondance enfin représentatives du système global. Seulement alors serons nous capables d'effectuer de véritables études de sensibilité et d'identifier une liste de réactions prioritaires à (re)mesurer en laboratoire. Une mise à jour fréquente de la revue photochimique, et les réévaluations des incertitudes qui l'accompagnent, seront inévitablement requis pour assurer sa pertinence future et de fructueuses interactions avec les expériences en laboratoire. Les traitements de l'ablation et de la nature des poussières interplanétaires seront à améliorer afin d'évaluer de manière précise le flux externe de composés oxygénés, ou du moins estimer des incertitudes sur sa valeur.

## Bibliographie

Allen, M., Yung, Y., Pinto, J., 1980. Titan - Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys. J.* 242, L125–L128.

- Banaszkiewicz, M., Krivov, A., 1997. Hyperion as a dust source in the saturnian system. *Icarus* 129 (2), 289–303.
- Canosa, A., Sims, I., Travers, D., Smith, I., Rowe, B., 1997. Reactions of the methyldine radical with  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and but-1-ene studied between 23 and 295 K with a CRESU apparatus. *Astron. Astrophys.* 323 (2), 644–651.
- Coustenis, A., Bézard, B., 1995. Titan’s atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G., Samuelson, R., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M., 1998. Evidence for water vapor in Titan’s atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* 336 (3), L85–L89.
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H., 2003. Titan’s atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403.
- Despois, D., 1997. Radio line observations of molecular and isotopic species in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Earth Moon Planets* 79, 103–124.
- English, M., Lara, L., Lorenz, R., Ratcliff, P., Rodrigo, R., 1996. Ablation and chemistry of meteoric materials in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.* 17, 157–160.
- Feuchtgruber, H., Lellouch, E., de Graauw, T., Bézard, B., Encrenaz, T., Griffin, M., 1997. External supply of oxygen to the giant planets. *Nature* 389, 159–162.
- Flasar, F., et 44 co-auteurs, 2005. Titan’s atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Fleurat-Lessard, P., Rayez, J., Bergeat, A., Loison, J., 2002. Reaction of methyldyne  $\text{CH}(\text{X}_2\text{II})$  radical with  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$  : Overall rate constant and absolute atomic hydrogen production. *Chem. Phys* 279 (2-3), 87–99.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 2000. CO on Titan : More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 145 (2), 653–656.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1997. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : Retrieval of the vertical profile of HCN and the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio. *Icarus* 126 (1), 170–182.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan’s atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Livengood, T., Hewagama, T., Kostiuk, T., Fast, K., Goldstein, J., 2002. Improved determination of ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) abundance in Titan’s stratosphere. *Icarus* 157 (1), 249–253.
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000a. Photochemistry of Saturn’s atmosphere - I. Hydrocarbon chemistry and comparisons with ISO

- observations. *Icarus* 143 (2), 244–298.
- Moses, J., Fouchet, T., Bézard, B., Gladstone, G., Lellouch, E., Feuchtgruber, H., 2005. Photochemistry and diffusion in Jupiter's stratosphere : Constraints from ISO observations and comparisons with other giant planets. *J. Geophys. Res. - Planets* 110 (E8), E08001.
- Moses, J., Lellouch, E., Bézard, B., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000b. Photochemistry of Saturn's atmosphere - II. Effects of an influx of external oxygen. *Icarus* 145 (1), 166–202.
- Roe, H., Greathouse, T., Richter, M., Lacy, J., 2003. Propane on Titan. *Astrophys. J.* 597 (1), L65–L68.
- Shemansky, D., Stewart, A., West, R., Esposito, L., Hallett, J., Liu, X., 2005. The Cassini UVIS stellar probe of the Titan's atmosphere. *Science* 308 (5724), 978–982.
- Strobel, D., Summers, M., Zhu, X., 1992. Titan's upper atmosphere : Structure and ultraviolet emissions. *Icarus* 100 (2), 512–526.
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gerard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85 (1), 43–57.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113 (1), 2–26.
- Vervack, R., Sandel, B., Strobel, D., 2004. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus* 170 (1), 91–112.
- Waite, J., et 21 co-auteurs, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.
- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Yelle, R., Borggren, N., de La Haye, V., Kasprzak, W., Niemann, H., Müller-Wodarg, I., Waite, J., 2006. The vertical structure of Titan's upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus* 182 (2), 567–576.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.



## Chapitre 6

# Applications

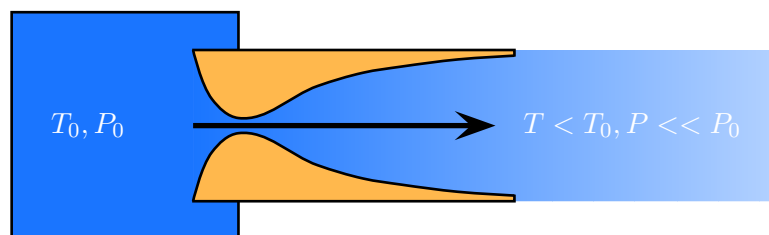
### 6.1 Conséquences sur les expériences en laboratoire

Comme nous avons pu le voir, un grand nombre de données sur les réactions et processus physico-chimiques à basses, voire très basses températures (50-200 K) est nécessaire à la compréhension de la photochimie des atmosphères planétaires. C'est notamment le cas pour l'atmosphère de Titan, exhibant des températures comprises entre 71 K et 175 K. Les mesures expérimentales directement à basse température sont ainsi indispensables pour le développement de modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan représentatifs des observations.

L'objectif de l'équipe d'Astrochimie Expérimentale du laboratoire PALMS (Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molécules, Surfaces - Université de Rennes 1) est justement de fournir aux modélisateurs, des données sur la cinétique chimique entre espèces neutres dans des conditions de températures représentatives de cet environnement.

La technique expérimentale adoptée pour leurs études cinétiques dans de telles conditions de température porte le nom de CRÉSU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme). Cette technique requiert en effet l'utilisation d'un écoulement supersonique uniforme très froid (jusqu'à 10 K) créé par la détente des gaz considérés au travers d'une tuyère de Laval (cf. figure 6.1).

La vitesse, la densité et la température du mélange de gaz considérés peuvent alors être parfaitement définies et sont constantes sur quelques dizaines de centimètres, c'est-à-dire pour quelques centaines de microsecondes. De nombreux processus collisionnels, et notamment des réactions bimoléculaires neutre-neutre, sont susceptibles de se produire au sein de cet écoulement à la densité relativement élevée ( $10^{16}$  à  $10^{18}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ ), avec des cinétiques suffisamment rapides pour être mesurées ( $v > 10^{-13}$   $\text{cm}^3\text{molécules}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Cette technique présente notamment

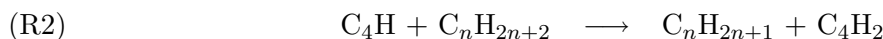
FIG. 6.1: *Écoulement supersonique dans une tuyère de Laval*

l'avantage de ne pas avoir de parois et ainsi d'éviter les problèmes de condensation soulevés dans le cas des expériences à très basse température effectuées dans les réacteurs chimiques classiques.

Les mesures cinétiques de ces processus collisionnels utilisent la méthode PLP-LIF (Pulsed Laser Photolysis - Laser Induced Fluorescence). Cette technique requiert l'utilisation de deux lasers pulsés de 10 Hz : un premier laser excimère, dit de photolyse, sert à photodissocier un précurseur pour former le radical participant à la réaction dont la cinétique est étudiée. Un second laser accordable, dit laser de sonde, peut être réglé sur des absorptions résonnantes du radical étudié. Il sert alors à exciter électroniquement ce radical qui, en se désexcitant, va émettre un photon (fluorescence). Cette fluorescence est ensuite recueillie à l'aide d'un photomultiplicateur, ce qui permet de connaître la concentration relative du radical. Les deux lasers étant pulsés, le délai entre leurs pulses peut être ajusté de manière à suivre la concentration du radical en fonction du temps, et en déduire alors la constante de vitesse de cette réaction.

Nous avons eu l'opportunité lors de ce travail de thèse d'inclure dans notre modèle certains résultats du projet de thèse de Coralie Berteloite, doctorante au sein de ce groupe d'Astrochimie Expérimentale. Ce projet visait à étudier les réactions du radical butadiynyl  $C_4H$  avec différents hydrocarbures, impliquées notamment dans le cycle photochimique du diacétylène  $C_4H_2$  dans l'atmosphère de Titan. Les cinétiques de ces réactions sont actuellement inconnues et les modélisateurs procédaient jusqu'alors, sans réelle justification et de façon souvent malencontreuse, par analogie avec les cinétiques impliquant le radical éthynyl  $C_2H$ , disponibles à basses températures (Hoobler et al. (1997); Opansky et Leone (1996a,b); Chastaing et al. (1998); Vakhtin et al. (2001a,b); Murphy et al. (2003)). Le radical butadiynyl  $C_4H$ , issu de la photodissociation directe du diacétylène  $C_4H_2$  (R1), était alors supposé pouvoir se recycler en celui-ci au travers de sa réaction avec les alcanes  $C_nH_{2n+2}$  (R2) (Murphy et al. (2003)), ou contribuer à la formation de polyynes  $C_nH_{2(n+m)}$  au travers de sa réaction avec l'acétylène  $C_2H_2$  et le diacétylène  $C_4H_2$

(R3) (Chastaing et al. (1998)).



Dans ce contexte, l'équipe d'Astrochimie Expérimentale a réalisé l'étude des réactions du radical butadiynyl  $C_4H$  avec de nombreux hydrocarbures parmi lesquels le méthane  $CH_4$ , l'acétylène  $C_2H_2$ , l'éthylène  $C_2H_4$ , l'éthane  $C_2H_6$ , le méthylacétylène  $CH_3C_2H$ , le propylène  $C_3H_6$ , le propane  $C_3H_8$ , le butylène  $C_4H_8$  et le butane  $C_4H_{10}$ , à 300 K, 50 K et environ 15 K. Pour adapter ces résultats à notre modèle photochimique, nous n'avons considéré que leurs valeurs expérimentales à 50 K et 300 K, avec l'argon Ar pour gaz porteur, que nous avons interpolé avec une loi de type Arrhénius pour toute la gamme de températures intermédiaires. Les constantes de vitesse des réactions considérées sont reportées dans le tableau 6.1, conjointement à nos estimations de leur facteur d'incertitude à température ambiante  $F(300\text{ K})$  et de leur coefficient d'extrapolation d'incertitudes à basse température  $g$ , ainsi que les expressions assimilées que nous avons adoptées précédemment. Nous avons auparavant choisi ne pas considérer les réactions du radical butadiynyl  $C_4H$  avec le butylène  $C_4H_8$  et le butane  $C_4H_{10}$  pour ne pas surcharger le schéma chimique avec des estimations et de fortes incertitudes sur les produits lourds. Leur récente détermination a cependant bien été prise en compte à présent.

Tout comme les mesures cinétiques à basse température des réactions impliquant le radical éthyne  $C_2H$ , ces mesures CRÉSU ne donnent que des informations limitées sur les produits des réactions considérées du radical butadiynyl  $C_4H$ . Leurs constantes cinétiques des réactions du radical butadiynyl  $C_4H$  ont alors chacune une certaine incertitude encore attachée, que nous avons choisi de calquer arbitrairement sur celles des constantes cinétiques des réactions impliquant le radical éthyne  $C_2H$ , faute de données disponibles dans la littérature pouvant faire l'objet d'une revue critique. De nombreux commentaires peuvent être faits sur la simple comparaison des deux jeux de données, représentés dans le tableau 6.1 et illustrés dans l'annexe E.

Premièrement, les constantes des réactions  $C_4H + \text{hydrocarbures}$  s'insèrent parfaitement au sein des barres des incertitudes attachées aux constantes précédemment estimées à partir des réactions  $C_2H + \text{hydrocarbures}$ . Ce résultat valide ainsi notre approche pour estimer les incertitudes des réactions inconnues, même si elle peut paraître exagérée. Après tout, les déterminations expérimentales auraient pu tout aussi raisonnablement faire apparaître des différences de plusieurs ordres de grandeur.

Deuxièmement, le radical butadiynyl  $C_4H$  semble être globalement plus réactif que le radical éthyne  $C_2H$ , excepté pour sa réaction avec le méthane  $CH_4$ . Ce résultat réfute l'existence d'un



Réactions	$k(T)$ (cm <sup>3</sup> molécules <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
Schéma chimique initial				
C <sub>4</sub> H + CH <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-11} e^{-491/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + CH <sub>4</sub> (Opansky et Leone [1996a])
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$9.53 \times 10^{-11} e^{30.8/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Chastaing <i>et al.</i> [1998])
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$7.8 \times 10^{-11} e^{134/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Opansky et Leone [1996b])
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$5.1 \times 10^{-11} e^{-76/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Murphy <i>et al.</i> [2003])
C <sub>4</sub> H + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$9.53 \times 10^{-11} e^{30.8/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Chastaing <i>et al.</i> [1998])
C <sub>4</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.4 \times 10^{-10}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Vakhtin <i>et al.</i> [2001a])
C <sub>4</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$9.8 \times 10^{-11} e^{-71/T}$	10.00	100	Est. à partir de C <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Murphy <i>et al.</i> [2003])
Nouvelles données PALMS-CRÉSU				
C <sub>4</sub> H + CH <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-11} e^{-546.3/T}$	1.50	80	
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$1.35 \times 10^{-10} e^{53.08/T}$	1.50	50	
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.29 \times 10^{-10} e^{66.29/T}$	1.30	150	
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$3.13 \times 10^{-11} e^{87.98/T}$	1.30	50	
C <sub>4</sub> H + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$2.792 \times 10^{-10} e^{47.36/T}$	1.20	50	
C <sub>4</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.47 \times 10^{-10} e^{38.17/T}$	1.50	80	
C <sub>4</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$7.44 \times 10^{-11} e^{85.55/T}$	1.20	50	
C <sub>4</sub> H + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$4.3 \times 10^{-10} e^{26.58/T}$	1.40	50	
C <sub>4</sub> H + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$1.278 \times 10^{-10} e^{54.11/T}$	1.10	100	

TAB. 6.1: *Liste des réactions*

facteur d'ajustement supplémentaire dans les estimations pour tenir compte de la plus faible réactivité du radical butadiynyl C<sub>4</sub>H, et plus généralement des radicaux polyacétyléniques C<sub>2n</sub>H, utilisé pourtant sans plus ample justification dans de précédents modèles (Yung et al. (1984); Toubanc et al. (1995); Lara et al. (1996); Lebonnois et al. (2001)).

Troisièmement, l'effet de la température sur la vitesse de certaines réactions C<sub>4</sub>H + hydrocarbures n'évolue pas dans le même sens que pour leur réaction homologue C<sub>2</sub>H + hydrocarbures ; les estimations utilisées jusqu'alors sont donc incompatibles avec ces nouvelles données. C'est notamment le cas des réactions du radical butadiynyl C<sub>4</sub>H avec l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et le propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Nous avons appliqué la même approche que précédemment pour évaluer les nouvelles incertitudes attachées aux profils d'abondance théoriques. Nous avons représenté sur la figure 6.2 les différentes distributions statistiques des profils d'abondance du diacétylène dérivées de notre étude précédente (à gauche) et de l'intégration des données PALMS (à droite).

Contre toute attente, les incertitudes attachées au profil d'abondance du diacétylène ne varient pas d'un jeu de données cinétiques sur l'autre. En négligeant tout contexte, ce résultat aurait tendance à montrer que les réactions considérées dans cette étude ne sont pas prépondérantes dans le cycle du diacétylène C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> dans l'atmosphère de Titan. Pour pondérer quelque peu ces conclusions, il nous suffit d'apprécier sur la figure 6.3 les modifications sur les profils d'abondance de composés plus légers, tels l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou le méthylacétylène CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H.

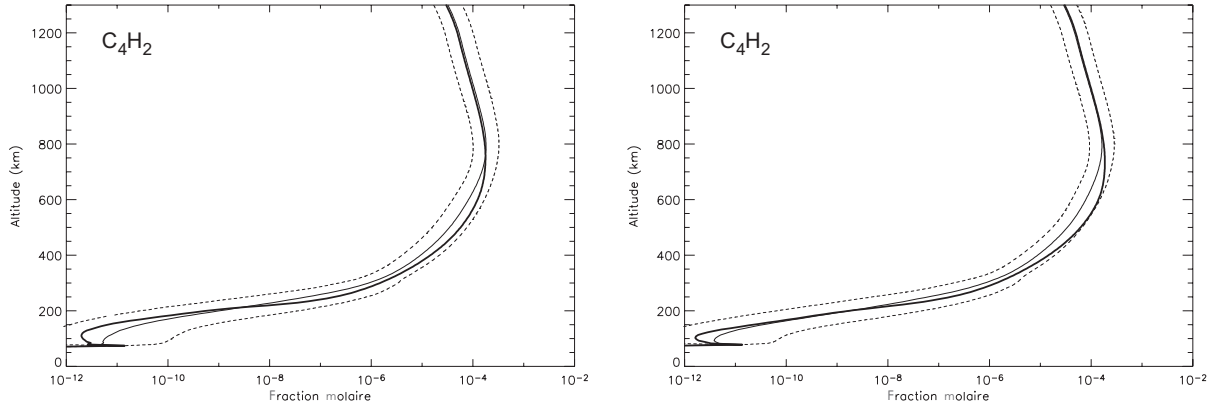


FIG. 6.2: Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance du diacétylène  $C_4H_2$  obtenues après 500 tirages en utilisant notre profil de diffusion turbulente dérivé des données INMS Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006). Les résultats correspondant à notre étude précédente sont représentés sur la partie gauche et les résultats correspondant à l'intégration des résultats PALMS sont illustrés sur la partie droite.

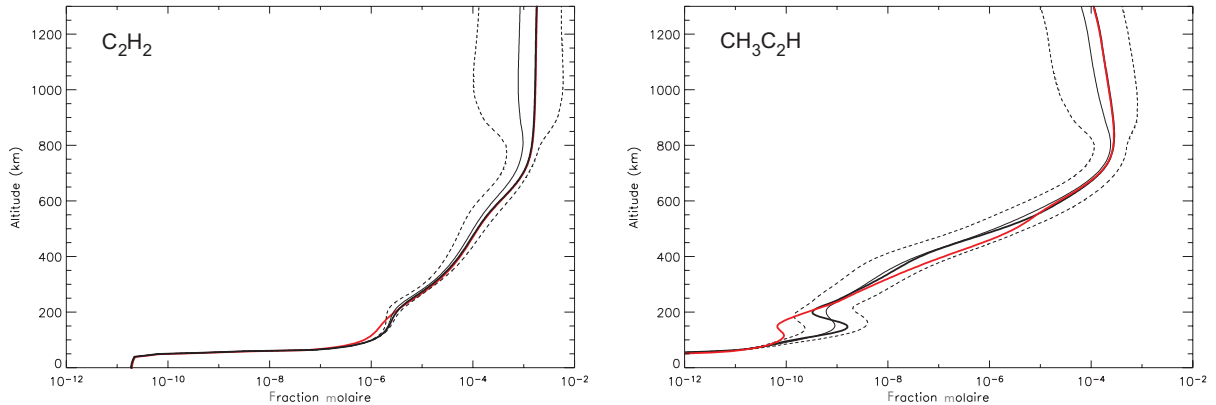


FIG. 6.3: Profils nominaux (ligne continue épaisse), moyens (ligne continue) et écart-type (lignes pointillées) attachés aux distributions des profils d'abondance de l'acétylène  $C_2H_2$  (à gauche) et du méthylacétylène  $CH_3C_2H$  (à droite) obtenues après 500 tirages en utilisant notre profil de diffusion turbulente dérivé des données INMS Waite et al. (2005); Yelle et al. (2006). Les lignes continues épaisses de couleur rouge correspondent aux profils nominaux de ces deux composés suite à l'intégration des résultats PALMS.

Malgré les remarques précédentes sur la validation de notre méthode d'estimation des incertitudes sur les constantes de réaction, nos incertitudes globales sur les profils d'abondance théoriques sont manifestement sous-estimées puisque de nouvelles mesures expérimentales donnent de nouveaux profils à l'extérieur du  $1-\sigma$  que nous avons calculé pour ces deux composés. Améliorer les incertitudes sur la chimie des hydrocarbures en  $C_4$  nécessite au préalable d'améliorer la chimie des hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$ .

L'utilité des mesures expérimentales effectuées au sein de l'équipe d'Astrochimie Expérimentale est toutefois démontrée dans la mesure où ces composés, l'acétylène  $C_2H_2$  et le méthylacétylène  $CH_3C_2H$ , mais d'autres également à moindre échelle, sont caractérisés par des abondances nominales différentes entre nos deux simulations théoriques. Ces mesures, plus précises, et concernant la famille d'hydrocarbures en  $C_4$ , pour lesquels, comme nous l'avons déjà abordé, les modèles souffrent encore d'un terrible manque de données, permettent ainsi de préciser de nouvelles contraintes à adopter pour les prochains modèles photochimiques.

En pratique cependant, ces résultats ne semblent pas suffisants pour diminuer les incertitudes attachées aux profils d'abondance théoriques. Ceci résulte sans nul doute de ce manque de connaissance du schéma réactionnel pour les hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$  que nous venons d'évoquer. Les incertitudes sur les réactions faisant intervenir ces composés sont malheureusement encore conséquentes au sein de notre modèle, même lorsque ces réactions sont connues. Elles sont donc sans doute prédominantes sur les incertitudes des réactions «  $C_4H$  + hydrocarbures » considérées ici. Les réactions «  $C_4H$  + hydrocarbures » se situent en effet à des étapes déjà avancées du schéma réactionnel et l'incertitude globale attachée à l'ensemble des réactions et espèces les précédant s'en fait inévitablement ressentir, aussi faibles leurs incertitudes spécifiques soient-elles.

Ces résultats dévoilent ainsi les limites de notre évaluation de l'imprécision attachée à nos résultats théoriques, qui ne considère pas la totalité de ses différentes causes.

D'une part, un paramètre photochimique est d'autant plus susceptible d'induire une grande incertitude sur ces résultats que son facteur d'incertitude expérimentale  $F(T)$  est important. Ce facteur  $F(T)$  est directement lié au désaccord pouvant exister entre les valeurs de ce paramètre déterminées par différents travaux expérimentaux, utilisant parfois même différentes méthodes. Ces travaux ayant le plus souvent lieu dans des conditions non représentatives de l'atmosphère de Titan, le facteur  $F(T)$  est également lié à la justesse des extrapolations souvent nécessaires pour construire un modèle photochimique. Au cours de notre revue, nous nous sommes efforcés de quantifier du mieux possible ces effets systématiques et la fidélité des extrapolations.

D'autre part, certains paramètres photochimiques apportent beaucoup d'incertitudes au calcul à cause de leur très grande importance dans le système, même si leur facteur d'incertitude  $F(T)$  est faible, comme c'est le cas pour la réaction  $CH + CH_4$  vue précédemment. Seules de nouvelles mesures à très grande précision sur l'ensemble des paramètres impliqués pourraient réduire l'incertitude de nos simulations. Il n'est donc pas certain que des redéterminations des paramètres ayant les facteurs d'incertitude expérimentaux  $F(T)$  les plus importants conduiraient à une modélisation plus précise des systèmes étudiés. Cet effet est notamment illustré par

les résultats précédents concernant l'amélioration de  $F(T)$  sur la famille de réactions  $C_4H$  + hydrocarbures. Son étude n'a pas été pris en compte lors de ce travail et nécessiterait des tests statistiques spécifiques, destinés à évaluer l'importance de chaque réaction individuellement plutôt que l'imprécision globale du système, mais dont le développement dépassait malheureusement le cadre de cette thèse.

Loin de remettre en cause la nécessité de tels travaux expérimentaux pour améliorer notre connaissance des processus physico-chimiques de l'atmosphère de Titan, nos résultats incitent au contraire à les généraliser pour des réactions d'importance dans les toutes premières étapes du schéma réactionnel. Le projet de thèse de Coralie Berteloite vise également à étudier la réactivité du carbone diatomique  $C_2$ . Le carbone diatomique  $C_2$ , produit de photodissociation de l'acétylène  $C_2H_2$ , est une source de radical éthyne  $C_2H$  au travers de ses réactions avec différents hydrocarbures, pour lesquelles seules des mesures à température ambiante existent et sont donc nécessairement extrapolées à basse température avec toute l'imprécision que cela peut engendrer. Ces réactions intervenant beaucoup plus tôt dans le schéma réactionnel des modèles, l'insertion des futures déterminations de leur cinétique à basse température nous permettrait peut-être de constater effectivement les conséquences d'une telle amélioration expérimentale, dans la limite où ces plus amples tests statistiques évoqués précédemment auront montré leur importance pour le système atmosphérique de Titan.

## 6.2 Conséquences sur les interactions (sub)surface-atmosphère

D'après les résultats présentés dans le chapitre précédent, le méthane  $CH_4$  actuellement présent dans l'atmosphère de Titan serait irréversiblement et totalement détruit photochimiquement en l'espace de quelques millions d'années. Pour la première fois, nos calculs ont permis de poser des barres d'erreurs sur ce temps caractéristique, estimé alors entre 8 millions d'années et 60 millions d'année selon le profil de diffusion turbulente adopté. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les valeurs précédemment publiées dans la littérature (Yung et al. (1984)). Sa présence actuelle dans l'atmosphère de Titan implique alors certainement l'existence d'une source à la surface ou dans les couches plus profondes du satellite. Cette hypothèse a été corroborée par les récentes mesures isotopiques effectuées par l'instrument GC-MS (Gas Chromatographer-Mass Spectrometer) de Huygens. Sa mesure d'une faible valeur  $^{14}N/^{15}N$ , indiquerait une évaporation progressive depuis l'origine du satellite de près de cinq fois plus d'atmosphère que sa quantité actuelle (Niemann et al. (2005)) mais la non-détection d'une telle anomalie isotopique pour le rapport  $^{12}C/^{13}C$  confirmerait alors l'existence d'un (ou de plusieurs) mécanisme(s) renouvelant

continuellement le méthane  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère.

Avant les survols des missions Voyager, les spéculations concernant la nature de la surface de Titan étaient rares. Les composés lourds produits par l'intense photochimie atmosphérique étaient supposés sédimenter vers cette surface, dont les conditions de température et de pression étaient telles que certains auraient alors été susceptibles de s'y trouver sous phase liquide. La surface était alors supposée être recouverte d'une épaisse couche de débris organiques immergés dans des nappes d'hydrocarbures liquides. Suite aux données recueillies par les missions Voyager, cette hypothèse, et notamment celle d'un océan global éthane-méthane-azote (Flasar (1983); Lunine et al. (1983)) fut confirmée par la température de surface dérivée de l'expérience d'occultation radio RSS de Voyager 1 ( $96 \pm 4$  K), très proche du point triple du méthane (90,7 K à 1,6 bar). Les différents produits solides issus des processus photochimiques de la haute atmosphère s'y accumuleraient jusqu'à saturation, ce qui a donné lieu à d'importants travaux sur les propriétés physico-chimiques de cet océan (Raulin (1987); Dubouloz et al. (1989); Lellouch et al. (1989)).

Cependant, si un océan global d'hydrocarbures avait été présent à la surface de Titan, l'excentricité actuelle de l'orbite de Titan n'aurait pas pu être maintenue sous l'effet de dissipation des importantes forces de marée existantes au voisinage de Saturne (Sears (1995); Sohl et al. (1995)). De plus, des observations avec le télescope HST (Smith et al. (1996); Meier et al. (2000); Lemmon et al. (2002)) et avec des télescopes terrestres équipés d'optiques adaptatives (Coustenis et al. (2001)) ont été à même de cartographier les détails de la surface, au travers de certaines fenêtres spectrales du méthane  $\text{CH}_4$  comprises entre 0.93 et 2.03  $\mu\text{m}$ . Les variations d'albédo alors observées contredirent également l'existence de vastes étendues d'hydrocarbures fluides à la surface (Lorenz et Lunine (1997)). De plus récentes études analysèrent la signature spectrale de la surface au travers de ces mêmes fenêtres observationnelles et avancèrent l'existence de glace d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  coexistant avec un matériau plus sombre (Griffith et al. (2003); Lellouch et al. (2004)). Il n'était donc toujours pas exclu de pouvoir trouver à la surface de Titan des sources locales, telles de petites mers ou des lacs d'hydrocarbures isolés, à partir desquelles l'évaporation de méthane viendrait enrichir l'atmosphère. Leur existence avait été déjà évoquée par le passé (McKay et al. (1993)) mais s'était avérée difficilement vérifiable depuis la Terre; les réflexions spéculaires détectées par observations radar (Campbell et al. (2003)) étant malheureusement absentes dans l'infrarouge (West et al. (2005)). La possibilité d'une source externe de méthane  $\text{CH}_4$  sous la forme d'un apport cométaire post-accrétionnel avait aussi été proposée (Zahnle et al. (1992)). Son incapacité à expliquer son abondance actuelle dans l'atmosphère de Titan et son incompatibilité avec les premières déterminations de fractionnements isotopiques, tels  $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$

et  $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{D}$ , poussèrent cependant à l'écarter (Owen (2000); Mousis et al. (2002b)).

Les premiers survols de Titan effectués à l'arrivée de la mission Cassini-Huygens auraient eu tendance à écarter définitivement la présence d'hydrocarbures liquides à la surface de Titan (Elachi et al. (2005); Porco et al. (2005)). C'était sans compter sur les récentes observations radar des régions polaires nord du satellite effectuées par Cassini lors du survol  $T_{16}$  (950 km - 22 Juillet 2006). Ces observations reportent en effet les traces de réseaux fluviaux, qui ne semblent cependant pas déboucher sur d'anciens rivages asséchés tels que ceux décrits lors de la descente atmosphérique de Huygens (Tomasko et al. (2005)), mais connectent bien de vastes structures sombres que tous les indices (structure, signature radar) indiquent être des surfaces liquides. De futures observations devraient permettre de préciser leur étendue globale afin de tenter d'évaluer ainsi leur contribution aux abondances atmosphériques des hydrocarbures. De récents relevés in situ de SSP (Surface Science Package) sur Huygens, ainsi que les observations radar et infrarouges de Cassini suggèrent unanimement quoi qu'il en soit la présence sur Titan d'une surface jeune au cryovolcanisme actif, et modelée par d'importants réservoirs de surface ou de subsurface (Zarnecki et al. (2005); Sotin et al. (2005); Elachi et al. (2006)).

Cette présomption d'existence du méthane  $\text{CH}_4$  à l'intérieur ou la surface du satellite, et par là même son origine atmosphérique même, est directement déterminée à partir de la nature des matériaux constitutifs primordiaux de celui-ci. Les mesures de densité du satellite ( $1,881 \text{ g.cm}^{-3}$ ) font état d'une composition mixte de silicates et de glace d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (Mousis et al. (2002a)). L'importance de la présence de glace d'eau dans la structure interne de Titan réside dans sa capacité à capturer des gaz sous forme de clathrates. Ces complexes moléculaires en forme de cage, identifiés pour la première fois en 1945 par Palin et Powell (1945) et dans lesquels viennent se piéger d'autres composés, sont d'une importance capitale pour expliquer l'origine des composés volatiles dans les corps du Système solaire et en particulier sur Titan (Bar-Nun et al. (1985); Lunine et Stevenson (1985)). Les modèles de formation du satellite font ainsi état d'importantes quantités de méthane  $\text{CH}_4$  et d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  dans la sous-nébuleuse circumplanétaire primitive autour de Saturne. Piégés alors sous la forme de clathrates et d'hydrates dans les planétésimaux qui formèrent Titan, ces deux espèces auraient par la suite dégazés partiellement de la surface ou de l'intérieur du satellite pour former une atmosphère primitive très dense (Lunine et Stevenson (1987); Mousis et al. (2002a)). Les mesures isotopiques in situ de l'atmosphère de Titan, effectuées à bord de la sonde Huygens et de l'orbiteur Cassini (Waite et al. (2005); Niemann et al. (2005)), semblent d'ailleurs corroborer ces modèles et confirmer ainsi l'évolution de l'atmosphère et de la structure interne du satellite qui en ont été déduites (cf. figure 6.4c). Une formation post-accrétionnelle de méthane  $\text{CH}_4$  au sein de cette même structure

interne a également été suggérée au travers de la réduction de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans le noyau de silicates, selon des processus de « serpentisation » similaires à ceux trouvés dans les systèmes hydrothermaux terrestres (Lowell et Rona (2002); Atreya et al. (2006)). Quelle que soit son origine, d'importantes quantités de clathrates de méthane  $\text{CH}_4$  seraient susceptibles d'être toujours présentes au sein la structure interne de Titan, étant données ses conditions de température et de pression (Loveday et al. (2001)). Seules certaines conditions drastiques au sein de la structure interne du satellite permettraient alors à ces clathrates de dégazer leur méthane  $\text{CH}_4$  (Sohl et al. (2003); Durham et al. (2003); Grasset et Pargamin (2005)), ce qui se traduirait effectivement par des événements épisodiques à la surface, telles des éruptions dues à un cryovolcanisme actif (Lorenz (1996, 2002)), dont la mission Cassini-Huygens a permis de trouver les traces (Sotin et al. (2005)) et les signatures atmosphériques (Niemann et al. (2005)).

Un modèle d'évolution et de dynamique de la structure interne et de la croûte de glace a récemment été développé par Tobie et al. (2006). Ce travail, basé sur plusieurs études expérimentales caractérisant les propriétés physico-chimiques de la structure interne de Titan, et étudiant plus particulièrement la formation et la stabilité des clathrates, permet de reconstruire l'histoire de dégazage du méthane  $\text{CH}_4$  (cf. figure 6.4). D'après ce modèle, il aurait été libéré durant trois épisodes de dégazage, produits par la déstabilisation thermique du réservoir interne de clathrates de méthane dans la crôte de glace même. Le premier épisode découlerait de la différenciation de l'intérieur, se produisant quelques centaines de millions d'années après l'accrétion et conduisant à la formation d'un noyau rocheux entouré d'un épais manteau de glace, d'eau et de clathrates. Le second épisode ferait suite au déclenchement de la convection thermique dans le noyau rocheux, il y a environ deux milliards d'années. Enfin le troisième et dernier épisode, dans lequel se trouverait actuellement Titan, serait provoqué par des panaches de glace chaude remontant jusqu'à la base du réservoir de clathrates de méthane. Ces remontées convectives, reliées à la cristallisation d'un océan interne constitué d'un mélange d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  en proportions variables, entraîneraient la dissociation des clathrates et le dégazage du méthane  $\text{CH}_4$ , ainsi que la formation d'édifices cryovolcaniques tel que celui observé par le spectromètre IR/Visible VIMS (Visual and Infrared Mapping Spectrometer) et le RADAR (Radio Detection And Ranging) de Cassini lors de son survol  $T_A$  de Titan (1200 km - 26 Octobre 2004) (Sotin et al. (2005); Elachi et al. (2005)).

Ce modèle permet d'expliquer la plupart des caractéristiques de l'atmosphère et de la surface de Titan. D'une part, le modèle d'évolution permet de faire le lien entre l'évolution passée du satellite et la composition isotopique de l'atmosphère actuelle mesurée à la fois par GCMS (Gas Chromatograph Mass Spectrometer) de Huygens (Niemann et al. (2005)) et par INMS

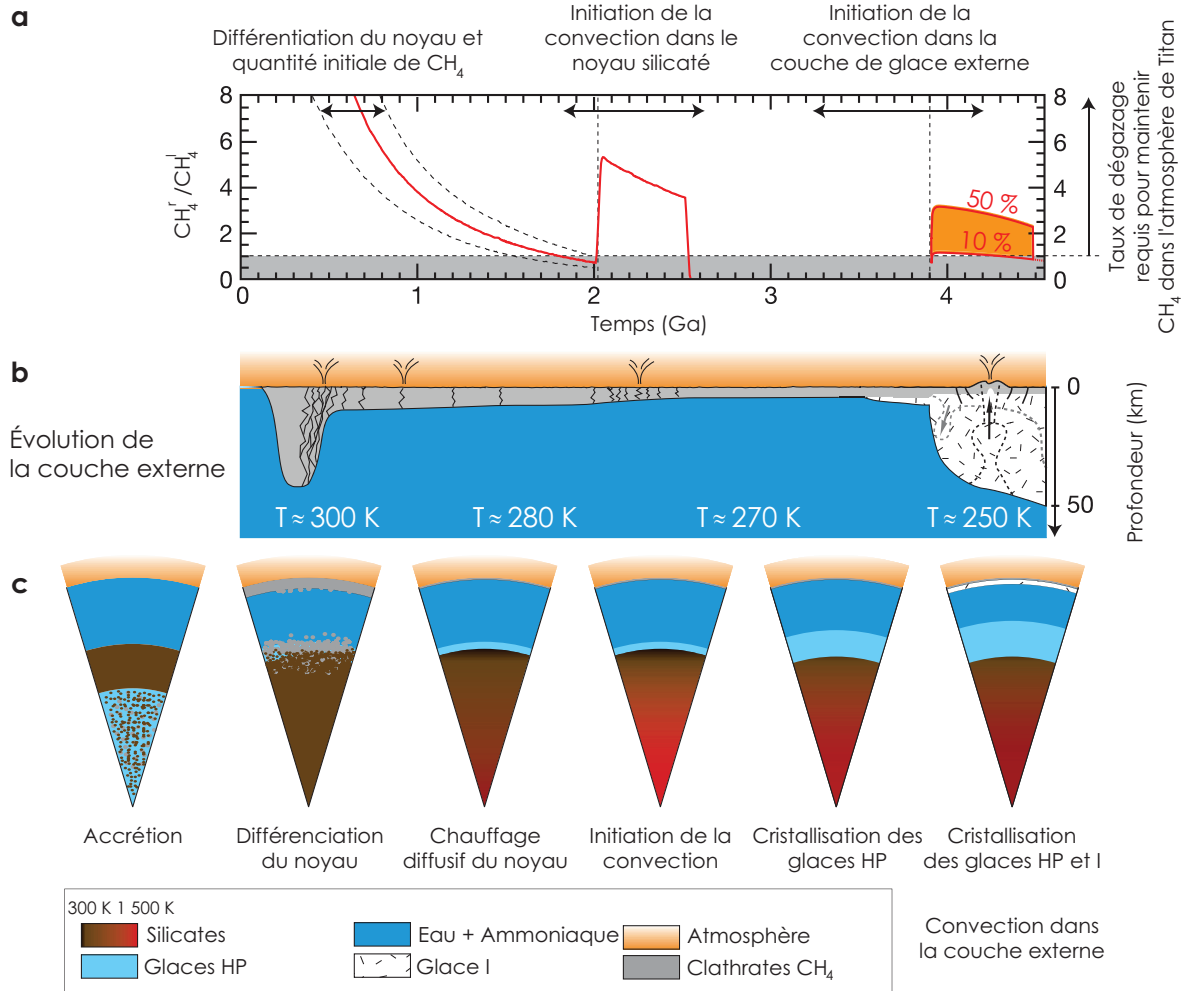


FIG. 6.4: Évolution temporelle de la structure interne et du rapport  $\text{CH}_4^i / \text{CH}_4^f$  entre le taux de relargage et le taux de destruction photochimique du méthane sur Titan (Tobie et al. (2006))

(Ion and Neutral Mass Spectrometer) sur Cassini (Waite et al. (2005)); le rapport isotopique  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  indiquerait que l'azote  $\text{N}_2$  a bien été produit pendant, ou peu après, l'accrétion alors que la présence d'argon  $^{40}\text{Ar}$  et le rapport isotopique  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  témoigneraient tous deux d'une activité interne accrue dans le passé, en accord avec le modèle des dégazages épisodiques tardifs (après 4 Ga). D'autre part, ces derniers seraient en mesure de saturer l'atmosphère en méthane et d'induire de très fortes précipitations, permettant ainsi d'expliquer les vestiges des réseaux fluviaux dendritiques observés par DISR (Descent Imager Spectral Radiometer) sur Huygens lors de sa descente (Tomasko et al. (2005)), ainsi que les structures nuageuses au pôle sud



témoignant localement de l'injection récente d'une quantité importante de méthane  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère (Roe et al. (2005); Schaller et al. (2006)).

L'activité cryovolcanique sur Titan est basée, non pas sur les silicates à la différence du volcanisme terrestre, mais sur la fusion et le dégazage de la glace contenue dans la croûte externe. Elle aurait dû être plus accrue par le passé quand la convection thermique s'y est initiée (il y a environ 500 millions d'années) mais devrait cependant être toujours active. Par conséquent, les futures observations de Cassini devraient révéler un nombre plus important d'anciens édifices inactifs que d'édifices récents et toujours actifs. En outre, comme la cristallisation de l'océan a commencé tardivement, les mesures gravimétriques effectuées par Cassini devraient révéler l'existence d'une couche d'eau liquide, quelques dizaines de kilomètres sous la surface.

Pour leurs calculs décrivant l'évolution du rapport entre le taux de relarguage et le taux de destruction photochimique du méthane, illustré sur leur figure 6.4a, Tobie et al. (2006) ont considéré le taux de destruction photochimique suggéré par Yung et al. (1984). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, il serait cependant souhaitable de considérer les incertitudes photochimiques portées par les différents paramètres cinétiques dans les calculs de taux de production et de destruction associés. Nous avons donc appliqué nos résultats précédents aux calculs de Tobie et al. (2006) en considérant non plus le taux de destruction photochimique par Yung et al. (1984) mais ceux que nous avons calculés précédemment en utilisant les profils de diffusion turbulente suggérés par Strobel et al. (1992) et Toubanc et al. (1995). De manière originale, cela nous permettra de tester sur les calculs de Tobie et al. (2006) l'influence des incertitudes expérimentales attachées aux processus photochimiques de l'atmosphère de Titan.

De façon très cohérente, nous retrouvons les trois épisodes de dégazage décrits par Tobie et al. (2006). Les différences d'intensité et de durée de ces épisodes, qu'ils avaient déjà pu constater en considérant une large gamme de paramètres spécifiques à la composition interne et à la rhéologie du satellite, prennent ici une toute autre ampleur. Un des résultats les plus frappants est notamment que le méthane  $\text{CH}_4$  pourrait ne pas être actuellement en équilibre dans l'atmosphère, sur toute la gamme de paramètres internes considérée par Tobie et al. (2006) et ce quel que soit le profil de diffusion turbulente adopté. En effet, compte tenu des limites inférieures d'incertitude sur les taux de destruction photochimiques considérés ici (tirets bleus), le taux de relarguage du méthane ne serait pas suffisant aujourd'hui pour compenser sa destruction photochimique.

Cette application rapide et très approximative de nos calculs précédents ont eu pour objet d'illustrer le fait qu'il est crucial de réformer notre manière de concevoir, et d'utiliser, les modèles photochimiques actuels dans le but de comprendre les divers processus survenant dans

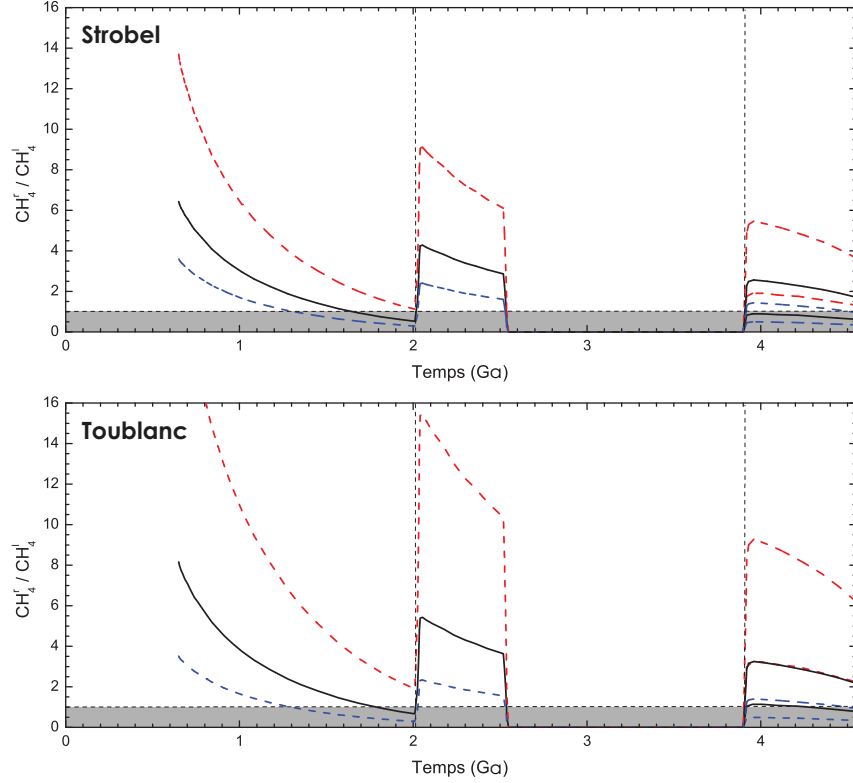


FIG. 6.5: Évolution temporelle des rapports entre le taux de relargage calculé par (Tobie et al. (2006)) et nos taux de destruction photochimique du méthane  $\text{CH}_4$  nominaux (lignes noirs), minimaux (tirets rouges) et maximaux (tirets bleus) calculés en utilisant les profils de diffusion turbulente Strobel et al. (1992) (haut) et Toublanc et al. (1995) (bas).

les environnements planétaires, et pas seulement dans leurs atmosphères. L'étude de nombreux processus relatifs à la structure interne des corps planétaires, comme c'est le cas ici, mais aussi aux origines, à l'évolution et à la distribution même de la matière organique dans le Système solaire est en effet subordonnée à des modèles photochimiques. Nous espérons ainsi avoir pu témoigner dans ces quelques dernières lignes du manuscrit de la pertinence de notre approche théorique en tant que véritable outil d'analyse et de recherche en planétologie.

## Bibliographie

- Atreya, S., Adams, E., Niemann, H., Demick-Montelara, J., Owen, T., Fulchignoni, M., Ferri, F., Wilson, E., 2006. Titan's methane cycle. *Planet. Space Sci.* 54 (12), 1177–1187.
- Bar-Nun, A., Herman, G., Laufer, D., Rappaport, M., 1985. Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies. *Icarus* 63 (3), 317–332.

- Campbell, D., Black, G., Carter, L., Ostro, S., 2003. Radar evidence for liquid surfaces on Titan. *Science* 302, 431–434.
- Chastaing, D., James, P., Sims, I., Smith, I., 1998. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds - Rate coefficients for reactions of  $C_2H$  radicals with  $O_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  and  $C_3H_6$  down to 15 K. *Faraday Discuss.* 109, 165–181.
- Coustenis, A., Gendron, E., Lai, O., Veran, J., Woillez, J., Combes, M., Vapillon, L., Fusco, T., Mugnier, L., 2001. Images of Titan at 1.3 and 1.6 mm with adaptive optics at the CFHT. *Icarus* 154 (2), 501–515.
- Dubouloz, N., Raulin, F., Lellouch, E., Gautier, D., 1989. Titan's hypothesized ocean properties - The influence of surface temperature and atmospheric composition uncertainties. *Icarus* 82 (1), 81–96.
- Durham, W., Kirby, S., Stern, L., Zhang, W., 2003. The strength and rheology of methane clathrate hydrate. *J. Geophys. Res. - Sol. Ea.* 108 (B4), 2182–2193.
- Elachi, C., et 34 co-auteurs, 2005. Cassini radar views the surface of Titan. *Science* 308, 970–974.
- Elachi, C., et 34 co-auteurs, 2006. Titan radar mapper observations from Cassini's  $T_3$  fly-by. *Nature* 441, 709–713.
- Flasar, F., 1983. Oceans on Titan? *Science* 221 (4605), 55–57.
- Grasset, O., Pargamin, J., 2005. The ammonia-water system at high pressures : implications for the methane of Titan. *Planet. Space Sci.* 53, 371–384.
- Griffith, C., Owen, T., Geballe, T., Rayner, J., Rannou, P., 2003. Evidence for the exposure of water ice on Titan's surface. *Science* 300 (5619), 628–630.
- Hoobler, R., Opansky, B., Leone, S., 1997. Low-temperature rate coefficients for reactions of ethynyl radical ( $C_2H$ ) with propane, isobutane, n-butane, and neopentane. *J. Phys. Chem. A* 101 (7), 1338–1342.
- Lara, L., Lellouch, E., López-Moreno, J., Rodrigo, R., 1996. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res. - Planets* 101 (E10), 23261–23284.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., 2001. Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus* 152 (2), 384–406.
- Lellouch, E., Coustenis, A., Gautier, D., Raulin, F., Dubouloz, N., Frere, C., 1989. Titan's atmosphere and hypothesized ocean - A reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7-micron data. *Icarus* 79 (2), 328–349.
- Lellouch, E., Schmitt, B., Coustenis, A., Cuby, J., 2004. Titan's 5-micron lightcurve. *Icarus* 168, 209–214.
- Lemmon, M., Smith, P., Lorenz, R., 2002. Methane abundance on Titan, measured by the Space Telescope Imaging Spectrograph. *Icarus* 160 (2), 375–385.

- Lorenz, R., 1996. Pillow lava on Titan : expectations and constraints on cryovolcanic processes. *Planet. Space Sci.* 44 (9), 1021–1028.
- Lorenz, R., 2002. Thermodynamics of geysers : Application to Titan. *Icarus* 156 (1), 176–183.
- Lorenz, R., Lunine, J., 1997. Titan's surface reviewed : the nature of bright and dark terrain. *Planet. Space Sci.* 45 (8), 981–992.
- Loveday, J., Nelmes, R., Guthrie, M., Belmonte, S., Allan, D., Klug, D., Tse, J., Handa, Y., 2001. Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. *Nature* 410 (6829), 661–663.
- Lowell, R., Rona, P., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. *Geophys. Res. Lett.* 29, 26–1–26–4.
- Lunine, J., Stevenson, D., 1985. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high-pressures with application to the outer solar-system. *Astrophys. J. Suppl. S.* 58 (3), 493–531.
- Lunine, J., Stevenson, D., 1987. Clathrate and ammonia hydrates at high pressure - Application to the origin of methane on Titan. *Icarus* 70 (1), 61–77.
- Lunine, J., Stevenson, D., Yung, Y., 1983. Ethane ocean on Titan. *Science* 222 (4629), 1229–1230.
- McKay, C., Pollack, J., Lunine, J., Courtin, R., 1993. Coupled atmosphere-ocean models of Titan's past. *Icarus* 102 (1), 88–98.
- Meier, R., Smith, B., Owen, T., Terrile, R., 2000. The surface of Titan from NICMOS observations with the Hubble Space Telescope. *Icarus* 145 (2), 462–473.
- Mousis, O., Gautier, D., Bockele-Morvan, D., 2002a. An evolutionary turbulent model of Saturn's subnebula : Implications for the origin of the atmosphere of Titan. *Icarus* 156 (1), 162–175.
- Mousis, O., Gautier, D., Coustenis, A., 2002b. The D/H ratio in methane in Titan : Origin and history. *Icarus* 159 (1), 156–165.
- Murphy, J., Vakhtin, A., Leone, S., 2003. Laboratory kinetics of C<sub>2</sub>H radical reactions with ethane, propane, and n-butane at T = 96–296 K : Implications for Titan. *Icarus* 163 (1), 175–181.
- Niemann, H., et 17 co-auteurs, 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* 438, 779–784.
- Opansky, B., Leone, S., 1996a. Low-temperature rate coefficients of C<sub>2</sub>H with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> from 154 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (12), 4888–4892.
- Opansky, B., Leone, S., 1996b. Rate coefficients of C<sub>2</sub>H with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and H<sub>2</sub> from 150 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19904–19910.
- Owen, T., 2000. On the origin of Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 48 (7/8), 747–752.
- Palin, D., Powell, H., 1945. Hydrogen bond linking of quinol molecules. *Nature* 156, 334–335.
- Porco, C., et 35 co-auteurs, 2005. Imaging of Titan from the Cassini spacecraft. *Nature* 434,

159–168.

- Raulin, F., 1987. Organic chemistry in the oceans of Titan. *Adv. Space Res.* 7 (5), 71–81.
- Roe, H., Brown, M., Schaller, E., Bouchez, A., Trujillo, C., 2005. Geographic control of Titan's mid-latitude clouds. *Science* 310, 477–479.
- Schaller, E., Brown, M., Roe, H., Bouchez, A., 2006. A large cloud outburst at Titan's south pole. *Icarus* 182 (1), 224–229.
- Sears, W., 1995. Tidal dissipation in oceans on Titan. *Icarus* 113 (1), 39–56.
- Smith, P., Lemmon, M., Lorenz, R., Sromovsky, L., Caldwell, J., Allison, M., 1996. Titan's surface, revealed by HST imaging. *Icarus* 119 (2), 336–349.
- Sohl, F., Hussmann, H., Schwentker, B., Spohn, T., Lorenz, R., 2003. Interior structure models and tidal Love numbers of Titan. *J. Geophys. Res. - Planets* 108l, 4–1.
- Sohl, F., Sears, W., Lorenz, R., 1995. Tidal dissipation on Titan. *Icarus* 115 (2), 278–294.
- Sotin, C., et 25 co-auteurs, 2005. Release of volatiles from a possible cryovolcano from near-infrared imaging of Titan. *Nature* 435, 786–789.
- Strobel, D., Summers, M., Zhu, X., 1992. Titan's upper atmosphere : Structure and ultraviolet emissions. *Icarus* 100 (2), 512–526.
- Tobie, G., Lunine, J., Sotin, C., 2006. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature* 440, 61–64.
- Tomasko, M., et 39 co-auteurs, 2005. Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface. *Nature* 438, 765–778.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus*. 113 (1), 2–26.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001a. Kinetics of C<sub>2</sub>H radical reactions with ethene, propene and 1-butene measured in a pulsed Laval nozzle apparatus at T = 103 and 296 K. *Chem. Phys. Lett.* 348 (1-2), 21–26.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001b. Kinetics of reactions of C<sub>2</sub>H radical with acetylene, O<sub>2</sub>, methylacetylene, and allene in a pulsed Laval nozzle apparatus at T = 103 K. *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 317–324.
- Waite, J., et 21 co-auteurs, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.
- West, R., Brown, M., Salinas, S., Bouchez, A., Roe, H., 2005. No oceans on Titan from the absence of a near-infrared specular reflection. *Nature* 436, 670–672.
- Yelle, R., Borggren, N., de La Haye, V., Kasprzak, W., Niemann, H., Müller-Wodarg, I., Waite, J., 2006. The vertical structure of Titan's upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus* 182 (2), 567–576.

- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.
- Zahnle, K., Pollack, J., Grinspoon, D., Dones, L., 1992. Impact-generated atmospheres over Titan, Ganymede, and Callisto. *Icarus* 95 (1), 1–23.
- Zarnecki, J., et 25 co-auteurs, 2005. A soft solid surface on Titan as revealed by the Huygens Surface Science Package. *Nature* 438, 792–795.



## Conclusions et perspectives

La modélisation s'impose comme un outil essentiel, complémentaire des données observationnelles et des mesures expérimentales, offrant une description globale des environnements planétaires, et notamment de l'atmosphère de Titan. Comprendre les processus physico-chimiques qui ont lieu au sein de cet environnement doit permettre d'améliorer notre connaissance de sa nature et de son évolution et, plus généralement, de contribuer ainsi à élargir notre compréhension du Système solaire.

Lors de ce travail de thèse, nous avons conçu et développé un programme d'études théoriques afin d'évaluer la précision des modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan. La plus grande partie de ce travail a été consacrée au développement des outils de recherche nécessaires pour atteindre un tel objectif. Nous avons ainsi proposé une description détaillée des incertitudes photochimiques incluses dans les modèles de l'atmosphère de Titan et illustré l'importance de les intégrer aux simulations numériques, d'une façon rigoureuse et représentative de leur nature stochastique, afin d'en évaluer la pertinence. Dans ce manuscrit, nous avons analysé en particulier la propagation des incertitudes expérimentales attachées aux constantes de réactions thermiques au moyen d'une approche de Monte-Carlo, et souligné leur influence sur les profils d'abondance théoriques d'un modèle photochimique 1D de l'atmosphère de Titan.

Nous avons construit la toute première base de données relatives aux incertitudes photochimiques spécifiques à un modèle de l'atmosphère de Titan. Pour ce faire, nous nous sommes tout d'abord appuyés sur une revue systématique, détaillée et critique des données bibliographiques concernant les paramètres photochimiques, en nous attachant tout particulièrement à leur représentativité dans les conditions de cet environnement. Nous avons ensuite proposé une quantification raisonnée et raisonnable de leurs incertitudes dans l'objectif de les implémenter de façon fructueuse dans les futurs modèles photochimiques.

Nous n'oublions pas que la valeur de ce travail, comme celle de toute base de données, ne se mesure qu'à un instant donné. Un tel outil de recherche se doit alors d'allier dynamisme et adaptabilité afin d'assurer la pertinence de ses estimations et il serait regrettable de négliger sa



maintenance et son actualisation continue. Ce travail de thèse porte ainsi un regard nouveau sur l'étroite interaction entre la modélisation et les expériences en laboratoire, et nous espérons que les répercussions potentielles de la propagation des incertitudes expérimentales sur nos résultats théoriques inciteront à l'avenir un nombre croissant de modélisateurs à construire, compléter et/ou utiliser de telles bases de données<sup>1</sup>.

L'approche de Monte-Carlo que nous avons appliquée à nos simulations numériques, tant 0D que 1D, nous a permis justement d'évaluer l'impact de cette propagation d'incertitudes expérimentales, tout en conservant les non-linéarités du système. Ainsi, nous avons d'abord calculé les incertitudes totales sur les profils d'abondance théoriques des hydrocarbures présents dans l'atmosphère de Titan qui, même en se limitant à un modèle « pseudo-1D », se sont avérés très importantes. Restreinte à des approximations 0D et aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures, nous avons pu souligner l'importance d'étendre une telle étude à un modèle 1D, afin de pouvoir étudier l'effet des processus de transport verticaux dans l'atmosphère de Titan et de pouvoir également inclure les composés azotés et oxygénés. Nous avons dû cependant adopter un certain nombre d'approximations dans l'élaboration de notre modèle 1D : simplification du transfert radiatif et de la déposition des rayons cosmiques galactiques, omission de toute espèce chargée et par là même de la chimie ionosphérique, approximation sur l'opacité des aérosols. Bien que restreinte, nous considérons que cette approche était suffisante pour évaluer l'imprécision spécifiquement générée par les différents paramètres photochimiques inclus dans tout modèle de l'atmosphère de Titan.

La prise en compte de cette imprécision nous a permis d'expliquer d'une part la plupart des observations disponibles et d'autre part les disparités existantes entre les observations et les modèles antérieurs de l'atmosphère de Titan eux-mêmes, et ce sans contraintes arbitraires supplémentaires sur les constantes de réactions ou sur les conditions aux limites du modèle. Aux altitudes correspondant aux données observationnelles, cette imprécision sur les résultats théoriques peut en effet être très significative et, en ne considérant que des incertitudes purement chimiques représentatives des conditions atmosphériques sur Titan, les distributions théoriques de certains profils d'abondance peuvent s'étendre sur plusieurs ordres de grandeur. Par conséquent, toute comparaison entre les abondances théoriques et les observations, ainsi que l'usage qui en est fait, doit être traitée avec précaution. Un des objectifs d'un modèle photochimique est pourtant de reproduire, d'interpréter et de prédire les observations ainsi que de contraindre certains paramètres physiques et chimiques (coefficient de diffusion turbulente, conditions aux

---

<sup>1</sup>La base de donnée élaborée d'ailleurs dans le cadre de ma thèse sera accessible en ligne sur la page du Groupe de Physico-Chimie Organique Spatiale (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris XII) consacrée à Titan : <http://www.lisa.univ-paris12.fr/GPCOS/titan/Titan-home.htm>

limites, opacité des aérosols, ...). La prise en compte des incertitudes lors de ce travail a permis de montrer que ces paramètres ne sont sans doute pas aussi étroitement contraints que ce qui pourrait être attendu pour un modèle de l'atmosphère de Titan.

D'une part, les incertitudes sur les profils d'abondance théoriques sont telles que la cohérence avec les observations est assurée quelque soit la modification du modèle photochimique considérée : addition et/ou modification des paramètres photochimiques, des processus physiques considérés et des approximations adoptées. Nous avons illustré ce problème en testant la sensibilité de nos profils d'abondances théoriques, et de leurs incertitudes attachées, au coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$ . Ce paramètre libre des modèles photochimiques y est inévitablement estimé et adapté pour accorder les résultats théoriques aux observations, et ce de façon souvent artificielle. Nous avons notamment montré que les profils d'abondance de nombreuses espèces, et tout particulièrement le diacétylène  $C_4H_2$ , sont notamment cohérents avec les observations quelque soit le coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  adopté, parmi un ensemble de profils de diffusion turbulente représentatif de ce qui peut être trouvé dans la littérature. Nous avons pu également confirmer l'intérêt de considérer le méthane  $CH_4$ , l'eau  $H_2O$  et l'acide cyanhydrique HCN pour la détermination du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  à différentes altitudes, du moins à celles où leurs profils d'abondance semblent n'être sensibles qu'aux phénomènes de transport verticaux et ne présentent pas, ou peu, d'incertitudes liées aux processus chimiques.

D'autre part, la propagation des incertitudes expérimentales dans l'atmosphère de Titan induit également d'importantes incertitudes sur les taux de production et de destruction photochimiques. Assigner des voies réactionnelles prépondérantes dans le schéma photochimique représentatif de l'atmosphère de Titan - et promouvoir par conséquence des déterminations expérimentales spécifiques - sur les seules bases de leurs valeurs nominales est injustifié, voire hasardeux, sans une analyse complète des incertitudes du système. Nous avons illustré ce problème en étudiant en particulier le budget photochimique du méthane  $CH_4$ , et nous avons pu effectivement vérifier l'importance relative que peut potentiellement prendre sa réaction avec le radical méthylidyne  $CH + CH_4$  dans le calcul de son taux de destruction photochimique, comparée aux processus photolytiques envisagés traditionnellement, et ce quelque soit le profil de diffusion turbulente considéré.

Enfin, toutes conclusions relatives à l'intérêt d'une description plus aboutie de certains processus physiques ou chimiques dans les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan, tels que la nature fractale des aérosols, différents schémas de polymérisation des composés lourds, ..., doivent être considérées avec précaution, dans la mesure où les variations des profils d'abondance que ces processus entraînent sont inférieures à celles induites par les seules incertitudes purement chimiques. Dans un tel système stochastique, trouver un jeu de paramètres permettant

d'améliorer cette cohérence avec les observations n'est donc pas une véritable amélioration du modèle.

Le travail présenté soulève de nombreuses questions et augure de nombreux développements.

Un des problèmes importants de notre modèle est la sous-estimation inexplicée de l'abondance de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans la basse stratosphère. Cet écart entre les résultats théoriques et les données observationnelles résulte vraisemblablement d'un défaut dans la description des flux de composés oxygénés considérés. Une des perspectives directes de ce travail est donc d'améliorer dans le futur la représentativité de la nature des particules interplanétaires et micrométéorites impliquées dans l'origine des composés oxygénés sur Titan.

En outre, nous avons brièvement évoqué la nécessité de développer à l'avenir une méthode statistique nous permettant d'effectuer de véritables études de sensibilité du schéma chimique, qui seules permettront d'identifier les paramètres photochimiques d'importance pour un modèle de l'atmosphère de Titan, à l'origine de la majeure partie de l'incertitude dans les résultats théoriques. Notre étude des réactions «  $\text{C}_4\text{H} + \text{RH}$  », dont les constantes cinétiques nous ont été fournies dans le cadre d'une collaboration avec S. Le Picard et C. Berteloite du laboratoire PALMS (Physique des Atomes, Lasers, Molécules, Surfaces) de l'Université Rennes I, ont en effet illustré les limites de notre approche focalisée uniquement sur l'évaluation de l'imprécision globale attachée aux résultats théoriques d'un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan.

Il est important de rappeler encore une fois que nous n'avons probablement estimé au cours de ce travail de thèse qu'une limite inférieure des incertitudes sur les profils d'abondance théoriques. Nous n'y avons en effet pas considéré la propagation des incertitudes spécifiques aux processus de photodissociation. La nature stochastique d'un tel modèle de l'atmosphère de Titan ne nous permettant cependant pas d'extrapoler nos résultats présents avec certitude, seule une étude réunissant toutes les sources d'incertitudes photochimiques existant dans un modèle de l'atmosphère de Titan serait vraiment représentative de la précision globale attachée aux simulations numériques, ce qui permettrait de meilleures comparaisons aux observations. Il nous faudrait alors dans le futur réussir à coupler de façon satisfaisante les incertitudes spécifiquement propagées au sein du module de transfert radiatif d'une part et au sein du module photochimique d'autre part.

Les outils développés lors de cette thèse l'ont été dans un contexte suffisamment général pour pouvoir être facilement intégrés à des applications diverses, que nous n'avons pas exploitées dans ce manuscrit, et dont voici différents thèmes :

- Étude de spectres théoriques. Les données observationnelles exposées dans ce manuscrit

sont pour la plupart issues d'un traitement numérique de spectres observationnels théoriques ayant été confrontés à des spectres observationnels bruts. Afin de s'affranchir des propres approximations de ces étapes numériques, il serait utile de pouvoir calculer des spectres observationnels théoriques à partir des profils d'abondance calculés et de permettre ainsi de plus fructueuses comparaisons entre les observations brutes et les résultats théoriques, notamment en leur incluant des barres d'erreur théoriques dérivées de celles décrites dans ce travail.

- Étude du couplage entre l'ionosphère et la stratosphère, et tout particulièrement entre la chimie des neutres et des ions. Ce travail est particulièrement pertinent étant donné l'importante corrélation ayant été précédemment reportée quant à leurs influences relatives. Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact, spécialement dans la haute stratosphère, de ces incertitudes attachées aux profils d'abondances des composés neutres sur un modèle de la ionosphère de Titan, voire sur sa précision même, et inversement. De telles analyses croisées de propagation d'incertitudes sur les réactions neutres-neutres et ions-neutres pourraient être déterminantes pour l'interprétation délicate des données Cassini/INMS (Ion Neutral Mass Spectrometer) et Cassini/UVIS (UltraViolet Imaging Spectrograph).
- Extension aux atmosphères des planètes géantes - Approche comparative. De récentes études appliquant le même schéma réactionnel à Titan et aux planètes géantes (Lee et al. (2000) ; Lebonnois et al. (2005)) ont souligné l'existence de similitudes et de différences dans les photochimies de ces divers corps planétaires. D'après ces études, un schéma réactionnel adapté à une planète en particulier pourrait ne pas l'être pour une autre, ce qui témoignerait alors de l'existence de problèmes dans le schéma proposé lui-même. Notre approche pourrait avantageusement remplacer les modèles photochimiques classiques dans le cadre de ces études comparatives, et nuancer quelque peu leurs conclusions. Il serait en effet très intéressant de comparer les résultats obtenus pour ces autres atmosphères avec ceux de cette thèse. À la lumière des incertitudes expérimentales sur les profils d'abondance que nous avons estimées, un seul et même schéma réactionnel pourrait bel et bien être adapté à la modélisation de ces différentes atmosphères. Une telle étude nécessiterait cependant d'étendre notre propre revue systématique, détaillée et critique des données bibliographiques concernant les paramètres photochimiques à toutes les conditions rencontrées au sein de ces différents environnements planétaires (à basse température également mais basés pour la plupart sur l'hydrogène moléculaire  $H_2$ ).

Les contraintes sur l'approche de Monte-Carlo et le modèle photochimique que nous avons développés sont apportées par les différentes observations des abondances dans l'atmosphère de Titan. Les résultats d'une sonde comme Cassini-Huygens, une fois reproduits par des calculs

photochimiques, valideront de manière très forte cet outil finalisé. Ainsi, non seulement celui-ci servira-t-il à l'interprétation des données concernant Titan, mais pourra-t-il contribuer de plus à l'étude des autres planètes et constituer un instrument puissant et très cohérent d'étude des processus physico-chimiques dans les atmosphères planétaires et plus généralement dans les environnements extraterrestres.

# Annexe A

## Observations

Composés	Altitude (km)	Instrument	Abondances observées	Références
$N_2^{\dagger}$	0–200	RSS	0.85 – 0.98	Lindal et al. (1983),
	1000	UVS		Broadfoot et al. (1981)
$CH_4^{\dagger}$	1400	Voyager UVS	$20 \pm 2\%$	Strobel et al. (1992),
	1130		$8 \pm 3\%$	Smith et al. (1982)
	1000		$6 \pm 1\%$	
	> 825		1 – 2%	
	725		0.1 – 0.3 %	
	Tropopause		0.026 – 0.05 %	Strobel et al. (1992),
	44–250	CIRS	$1.6 \pm 0.5 \times 10^{-2}$	Flasard et al. (2005)
	1174–1230	INMS	$2.19 \pm 0.002 \times 10^{-2}$	Waite et al. (2005)
$CH_3D$		Voyager IRIS	$EQ^{\ddagger} : 1.1^{+0.7}_{-0.6} \times 10^{-2}$	Coustenis et Bézard (1995)
		ISO	$6.7^{+2.9}_{-1.9} \times 10^{-6}$	Coustenis et al. (2003)
$H_2$	0–300	Voyager IRIS	$6 \times 10^{-4} - 1.4 \times 10^{-3}$	Samuelson et al. (1997b)
	1174–1230	INMS	$4.05 \pm 0.03 \times 10^{-3}$	Waite et al. (2005)
$C_2H_2^{\dagger}$	700	Voyager UVS	$10^{-3} - 2.2 \times 10^{-2}$	Samuelson et al. (1997b)
	$300^{+80}_{-60}$	Voyager IRIS	$NP^{\ddagger} : 4.7^{+3.5}_{-2.1} \times 10^{-6}$	Coustenis et al. (1991)
	$180^{+50}_{-30}$		$NP^{\ddagger} : 2.3^{+1.6}_{-1} \times 10^{-6}$	
	$125^{+50}_{-40}$		$EQ^{\ddagger} : 2.85^{+1}_{-1.2} \times 10^{-6}$	Coustenis et Bézard (1995)
	75–260	ISO	$5.5 \pm 0.5 \times 10^{-6}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	$10^{\circ}S : 3.0^{+0.1}_{-0.2} \times 10^{-6}$	Flasard et al. (2005)
	1174–1230	INMS	$1.89 \pm 0.05 \times 10^{-4}$	Waite et al. (2005)
$C_2H_4^{\dagger}$	$180^{+50}_{-30}$	Voyager IRIS	$NP^{\ddagger} : 3.0^{+2.8}_{-2.1} \times 10^{-6}$	Coustenis et al. (1991)
	$125^{+50}_{-40}$		$EQ^{\ddagger} : 1.5^{+0.5}_{-0.8} \times 10^{-7}$	Coustenis et Bézard (1995)
	75–260	ISO	$1.2 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	$10^{\circ}S : 2.1^{+0.7}_{-0.2} \times 10^{-7}$	Flasard et al. (2005)
	1174–1230	INMS	$2.59 \pm 0.70 \times 10^{-7}$	Waite et al. (2005)
			$5.26 \pm 0.08 \times 10^{-4}$	
$C_2H_6^{\dagger}$	$300^{+80}_{-60}$	Voyager IRIS	$NP^{\ddagger} : 1.5^{+2.6}_{-0.9} \times 10^{-5}$	Coustenis et al. (1991)
	$180^{+50}_{-30}$		$NP^{\ddagger} : 1.0^{+1.4}_{-0.6} \times 10^{-5}$	

Composés	Altitude (km)	Instrument	Abondances observées	Références
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	125 <sup>+50</sup> <sub>-40</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $1.5^{+0.6}_{-0.8} \times 10^{-5}$	Coustenis et Bézard (1995)
	105–300	IRHS–IRTF	$8.8 \pm 2.2 \times 10^{-6}$	Livengood et al. (2002)
	75–260	ISO	$2.0 \pm 0.8 \times 10^{-6}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	10°S : $1.8^{+0.3}_{-0.45} \times 10^{-5}$	Flasard et al. (2005)
	1174–1230	INMS	$1.21 \pm 0.06 \times 10^{-4}$	Waite et al. (2005)
	300 <sup>+80</sup> <sub>-60</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $6.2^{+4.0}_{-2.5} \times 10^{-8}$	Coustenis et al. (1991)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>		NP <sup>‡</sup> : $2.0^{+1.1}_{-0.8} \times 10^{-8}$	
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $4.4^{+1.7}_{-2.1} \times 10^{-9}$	Coustenis et al. (1989)
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $6.5^{+2.0}_{-2.5} \times 10^{-9}$	Coustenis et Bézard (1995)
	75–260	ISO	$1.2 \pm 0.4 \times 10^{-8}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	10°S : $9.0^{+1}_{-1.5} \times 10^{-9}$	Flasard et al. (2005)
	1174–1230	INMS	$3.86 \pm 0.22 \times 10^{-6}$	Waite et al. (2005)
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	75–260	ISO	$< 2.0 \times 10^{-9}$	Coustenis et al. (2003)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $5.0^{+4.0}_{-3.5} \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (1991)
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $7.0 \pm 4.0 \times 10^{-7}$	Coustenis et Bézard (1995)
	90–250	TEXES–IRTF	$6.2 \pm 1.2 \times 10^{-7}$	Roe et al. (2003)
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>†</sup>	75–260	ISO	$2.0 \pm 1.0 \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	10°S : $5.9^{+2.1}_{-2.0} \times 10^{-7}$	Flasard et al. (2005)
	300 <sup>+80</sup> <sub>-60</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $4.2^{+3.3}_{-2.1} \times 10^{-8}$	Coustenis et al. (1991)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>		NP <sup>‡</sup> : $2.7^{+2.0}_{-1.2} \times 10^{-8}$	
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $1.5 \pm 0.7 \times 10^{-9}$	Coustenis et Bézard (1995)
	75–260	ISO	$2.0 \pm 0.5 \times 10^{-9}$	Coustenis et al. (2003)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	98–187	CIRS	10°S : $1.3^{+0.3}_{-0.2} \times 10^{-9}$	Flasard et al. (2005)
	75–260	ISO	$4.0 \pm 3.0 \times 10^{-10}$	Coustenis et al. (2003)
HCN <sup>†</sup>	300 <sup>+80</sup> <sub>-60</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $2.3^{+1.8}_{-1.4} \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (1991)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>		NP <sup>‡</sup> : $4.0^{+2.8}_{-2.2} \times 10^{-7}$	
	125 <sup>+50</sup> <sub>-40</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $1.95^{+0.50}_{-0.90} \times 10^{-7}$	Coustenis et Bézard (1995)
	450	IRAM – Pico Veleta	$8.05^{+4.05}_{-2.56} \times 10^{-7}$	Marten et al. (2002)
	400		$7.10^{+3.30}_{-2.16} \times 10^{-7}$	
	345		$3.80^{+1.84}_{-1.30} \times 10^{-7}$	Hidayat et al. (1997)
	300		$5.2^{+6.6}_{-3.9} \times 10^{-6}$	Tanguy et al. (1990)
			$5.65^{+2.05}_{-1.66} \times 10^{-7}$	Marten et al. (2002)
	295		$3.7^{+1.4}_{-1.2} \times 10^{-7}$	Hidayat et al. (1997)
	245		$3.6^{+1.2}_{-1.1} \times 10^{-7}$	
	200		$3.5^{+1.2}_{-1.1} \times 10^{-7}$	Hidayat et al. (1997)
			$6.2^{+1.9}_{-2.1} \times 10^{-7}$	Tanguy et al. (1990)
			$4.50^{+1.49}_{-1.27} \times 10^{-7}$	Marten et al. (2002)
	170		$2.0^{+0.3}_{-0.4} \times 10^{-7}$	Hidayat et al. (1997)
			$3.3^{+0.9}_{-0.8} \times 10^{-7}$	Tanguy et al. (1990)
	155		$1.60^{+0.40}_{-0.42} \times 10^{-7}$	Hidayat et al. (1997)
	110		$5.0^{+1.1}_{-0.9} \times 10^{-8}$	
	100		$5.0^{+1.0}_{-1.0} \times 10^{-8}$	Hidayat et al. (1997)
			$7.5^{+8.0}_{-3.0} \times 10^{-8}$	Tanguy et al. (1990)

Composés	Altitude (km)	Instrument	Abondances observées	Références
CH <sub>3</sub> CN			$3.99^{+1.98}_{-0.91} \times 10^{-8}$	Marten et al. (2002)
	75–260	ISO	$3.0 \pm 0.5 \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (2003)
	98–187	CIRS	$10^\circ\text{S} : 2.0^{+0.3}_{-0.3} \times 10^{-7}$	Flasard et al. (2005)
	500	IRAM – Pico Veleta	$4.43^{+2.20}_{-1.70} \times 10^{-8}$	Marten et al. (2002)
	400		$2.85^{+1.47}_{-1.10} \times 10^{-8}$	
	300		$1.48^{+0.76}_{-0.58} \times 10^{-8}$	
	320		$1.0 \times 10^{-8}$	Bézard et al. (1993)
	200		$7.66^{+4.00}_{-3.10} \times 10^{-9}$	Marten et al. (2002)
	250		$3.5 \times 10^{-9}$	Bézard et al. (1993)
	180		$1.5 \times 10^{-9}$	
HC <sub>3</sub> N <sup>†</sup>	100		$5.26^{+6.20}_{-3.20} \times 10^{-12}$	Marten et al. (2002)
	300 <sup>+80</sup> <sub>-60</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $2.5^{+1.1}_{-1.0} \times 10^{-7}$	Coustenis et al. (1991)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>		NP <sup>‡</sup> : $8.4^{+3.0}_{-3.5} \times 10^{-8}$	
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $\leq 8.4 \times 10^{-9}$	Coustenis et Bézard (1995)
	500	IRAM – Pico Veleta	$6.8^{+5.3}_{-3.0} \times 10^{-8}$	Marten et al. (2002)
	400		$1.02^{+0.88}_{-0.44} \times 10^{-8}$	
	300		$1.00^{+0.99}_{-0.50} \times 10^{-9}$	
	200		$2.91^{+2.80}_{-1.20} \times 10^{-11}$	
	100		$8.56^{+7.80}_{-2.60} \times 10^{-13}$	
	75–260	ISO	$5.0 \pm 3.5 \times 10^{-10}$	Coustenis et al. (2003)
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>†</sup>	98–187	CIRS	$10^\circ\text{S} : 1.05^{+0.55}_{-0.26} \times 10^{-9}$	Flasard et al. (2005)
	300 <sup>+80</sup> <sub>-60</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $1.6^{+2.6}_{-1.0} \times 10^{-8}$	Coustenis et al. (1991)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>		NP <sup>‡</sup> : $5.5^{+5.0}_{-2.2} \times 10^{-9}$	
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $\leq 1.0 \times 10^{-9}$	Coustenis et Bézard (1995)
C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		Voyager IRIS	Phase solide	Samuelson et al. (1997a)
H <sub>2</sub> O	400	ISO	$8.0^{+6.0}_{-4.0} \times 10^{-9}$	Coustenis et al. (1998)
	> 40		$4.0 \times 10^{-10}$	
CO	Troposphère	VLT	$2.2 \times 10^{-5} - 4.2 \times 10^{-5}$	Lellouch et al. (2003)
	200–300	OVRO	$5.2 \pm 1.2 \times 10^{-5}$	Gurwell et Muhleman (2000)
	40–200		$5.2 \pm 0.6 \times 10^{-5}$	
	350	IRAM – Pico Veleta	$4.8^{+3.8}_{-1.5} \times 10^{-6}$	Hidayat et al. (1998)
	175		$2.4^{+0.5}_{-0.5} \times 10^{-5}$	
	60		$2.9^{+0.9}_{-0.5} \times 10^{-5}$	
CO <sub>2</sub>	44–250	CIRS	$4.5 \pm 1.5 \times 10^{-5}$	Flasard et al. (2005)
	180 <sup>+50</sup> <sub>-30</sub>	Voyager IRIS	NP <sup>‡</sup> : $\leq 7.0 \times 10^{-9}$	Coustenis et al. (1991)
	~ 180		EQ <sup>‡</sup> : $1.4 \times 10^{-8}$	Coustenis et al. (1989)
	105 <sup>+55</sup> <sub>-30</sub>		EQ <sup>‡</sup> : $1.45^{+0.35}_{-0.55} \times 10^{-8}$	Coustenis et Bézard (1995)
	98–187	CIRS	$10^\circ\text{S} : 1.6^{+0.4}_{-0.3} \times 10^{-8}$	Flasard et al. (2005)

<sup>†</sup> Vervack (1997) et Vervack et al. (2004) ont effectué une réanalyse des observations Voyager UVS dans la haute atmosphère pour ces constituents.

<sup>‡</sup> Les observations Voyager IRIS sont considérées ici dans les régions polaires nord (NP) et les régions équatoriales (EQ).



## Bibliographie

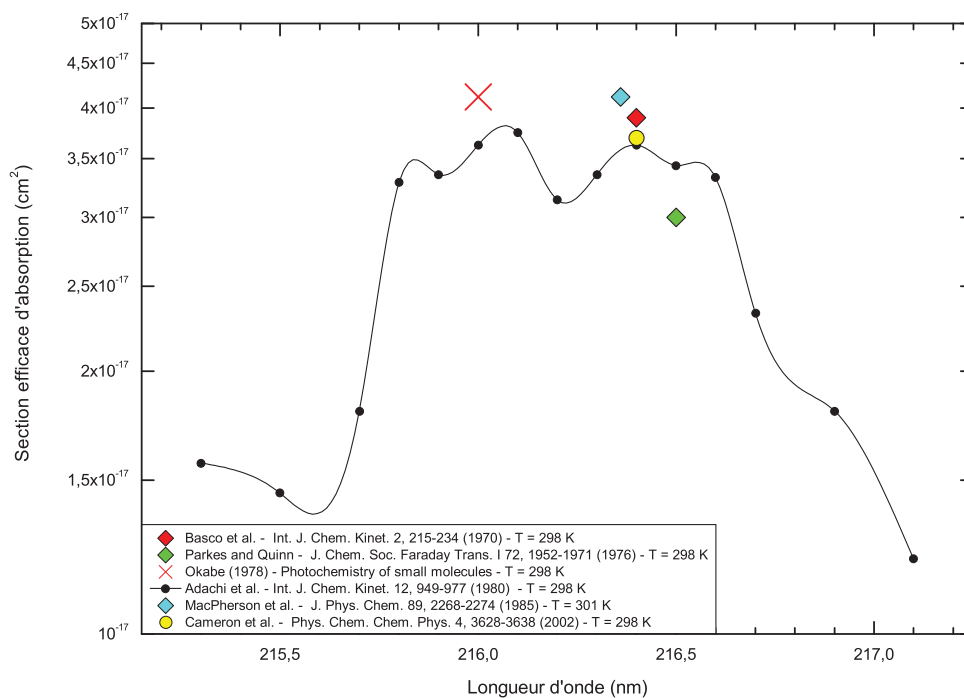
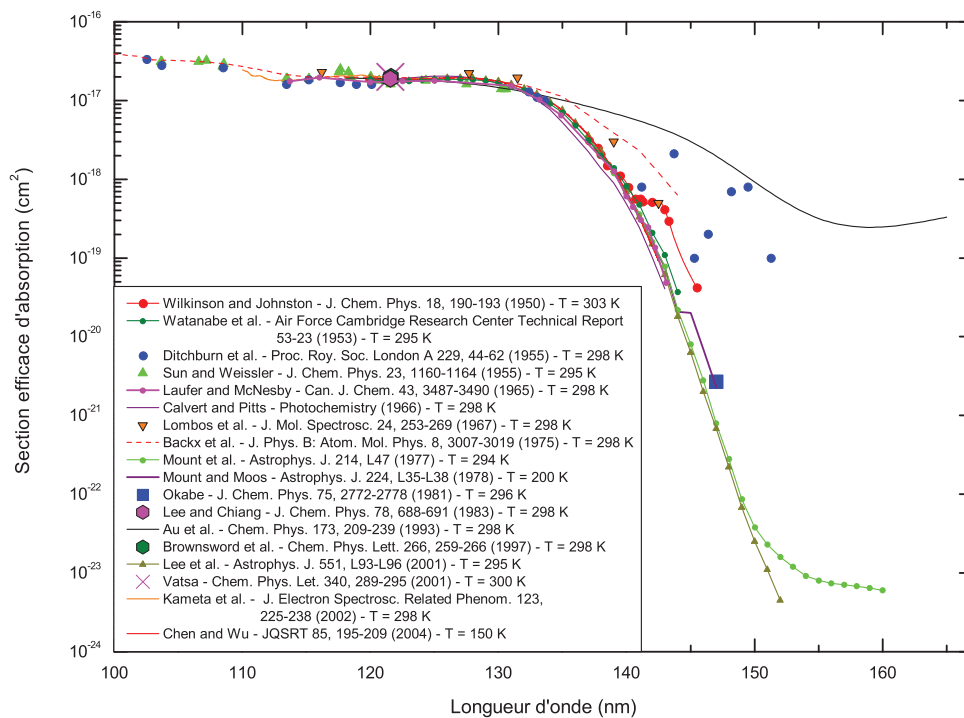
- Bézard, B., Marten, A., Paubert, G., 1993. Detection of acetonitrile on Titan. *B. Am. Astron. Soc.* 25, 1100.
- Broadfoot, A. L., et 15 co-auteurs, 1981. Extreme ultraviolet observations from Voyager 1 encounter with Saturn. *Science* 212, 206–211.
- Coustenis, A., Bézard, B., 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 4. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115 (1), 126–140.
- Coustenis, A., Bézard, B., Gautier, D., 1989. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 1. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80 (1), 54–76.
- Coustenis, A., Bézard, B., Gautier, D., Marten, A., Samuelson, R., 1991. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. 3. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus* 89 (1), 152–167.
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G., Samuelson, R., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M., 1998. Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* 336 (3), L85–L89.
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D., Feuchtgruber, H., 2003. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403.
- Flasar, F., et 44 co-auteurs, 2005. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science* 308 (5724), 975–978.
- Gurwell, M., Muhleman, D., 2000. CO on Titan : More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* 145 (2), 653–656.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1997. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : Retrieval of the vertical profile of HCN and the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio. *Icarus* 126 (1), 170–182.
- Hidayat, T., Marten, A., Bézard, B., Gautier, D., Owen, T., Matthews, H., Paubert, G., 1998. Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan : The vertical profile of carbon monoxide in its stratosphere. *Icarus* 133 (1), 109–133.
- Lellouch, E., Coustenis, A., Sebag, B., Cuby, J., Lopez-Valverde, M., Schmitt, B., Fouchet, T., Crovisier, J., 2003. Titan's 5  $\mu\text{m}$  window : Observations with the Very Large Telescope. *Icarus* 162 (1), 125–142.
- Lindal, G. F., Wood, G. E., Hotz, H. B., Sweetnam, D. N., Eshleman, V. R., Tyler, G. L., 1983. The atmosphere of Titan - An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. *Icarus* 53 (2), 348–363.
- Livengood, T., Hewagama, T., Kostiuk, T., Fast, K., Goldstein, J., 2002. Improved determination

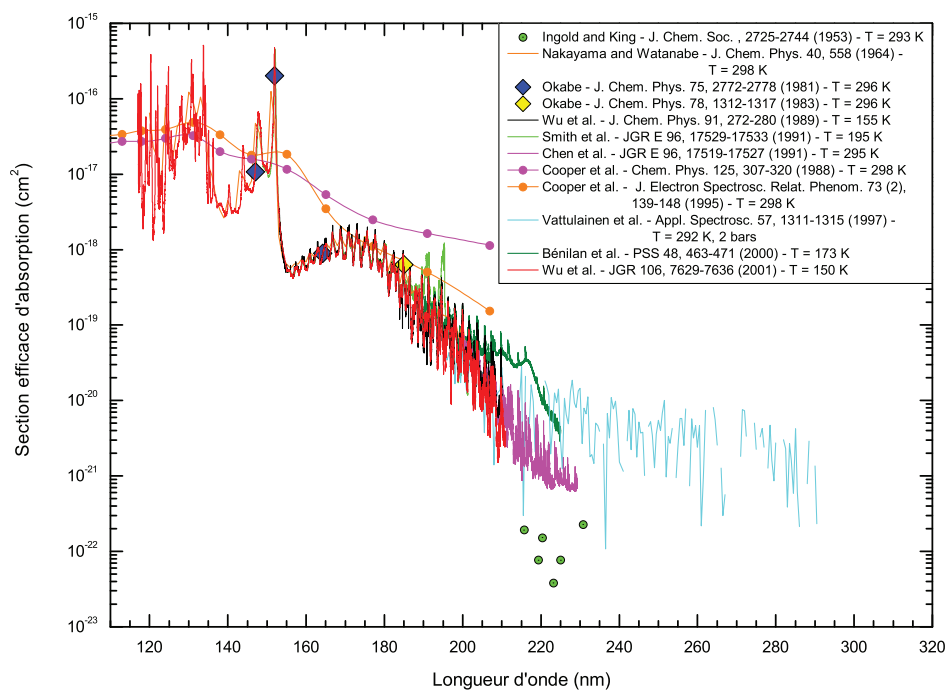
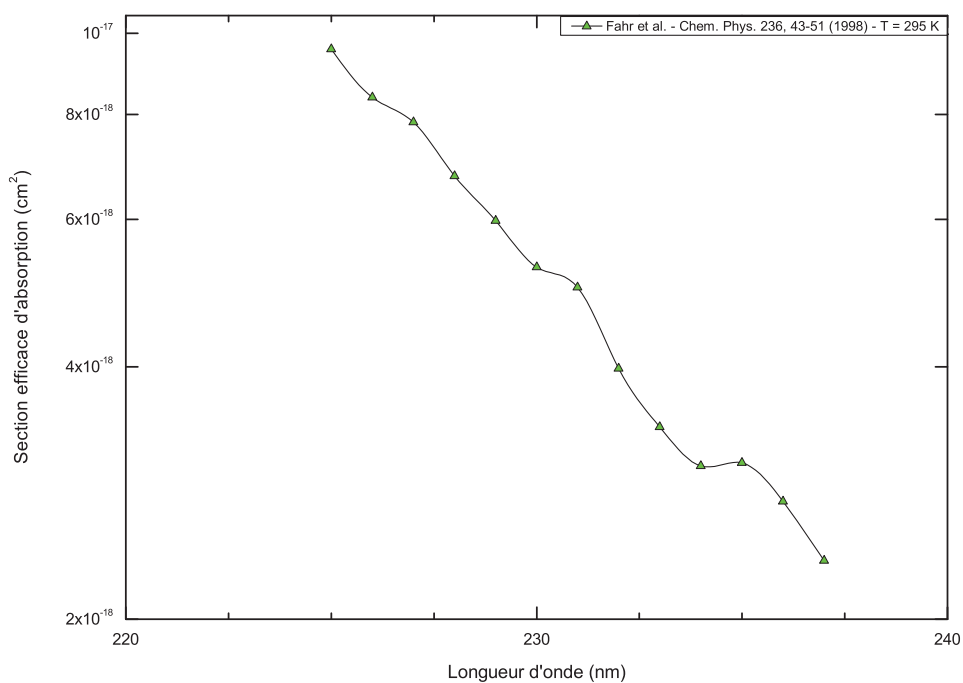
- of ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) abundance in Titan's stratosphere. *Icarus* 157 (1), 249–253.
- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., Moreno, R., 2002. New heterodyne observations of Titan : Vertical distributions of nitriles HCN,  $\text{HC}_3\text{N}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}$  and the isotopic ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  in its atmosphere. *Icarus* 158 (2), 532–544.
- Roe, H., Greathouse, T., Richter, M., Lacy, J., 2003. Propane on Titan. *Astrophys. J.* 597 (1), L65–L68.
- Samuelson, R. E., Mayo, L. A., Knuckles, M. A., Khanna, R. J., 1997a.  $\text{C}_4\text{N}_2$  ice in Titan's north polar stratosphere. *Planet. Space Sci.* 45, 941–948.
- Samuelson, R. E., Nath, N. R., Borysow, A., 1997b. Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere. *Planet. Space Sci.* 45 (8), 959–980.
- Smith, G., Strobel, D., Broadfoot, A., Sandel, B., Shemansky, D., Holberg, J., 1982. Titan's upper atmosphere. Composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J. Geophys. Res.* 87, 1351–1359.
- Strobel, D., Summers, M., Zhu, X., 1992. Titan's upper atmosphere : Structure and ultraviolet emissions. *Icarus* 100 (2), 512–526.
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gerard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85 (1), 43–57.
- Vervack, R., Sandel, B., Strobel, D., 2004. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus* 170 (1), 91–112.
- Vervack, R. J., 1997. Titan's upper atmospheric structure derived from voyager ultraviolet spectrometer observations. Thèse de doctorat, University of Arizona, Tucson, AZ, USA.
- Waite, J., et 21 co-auteurs, 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308 (5724), 982–986.

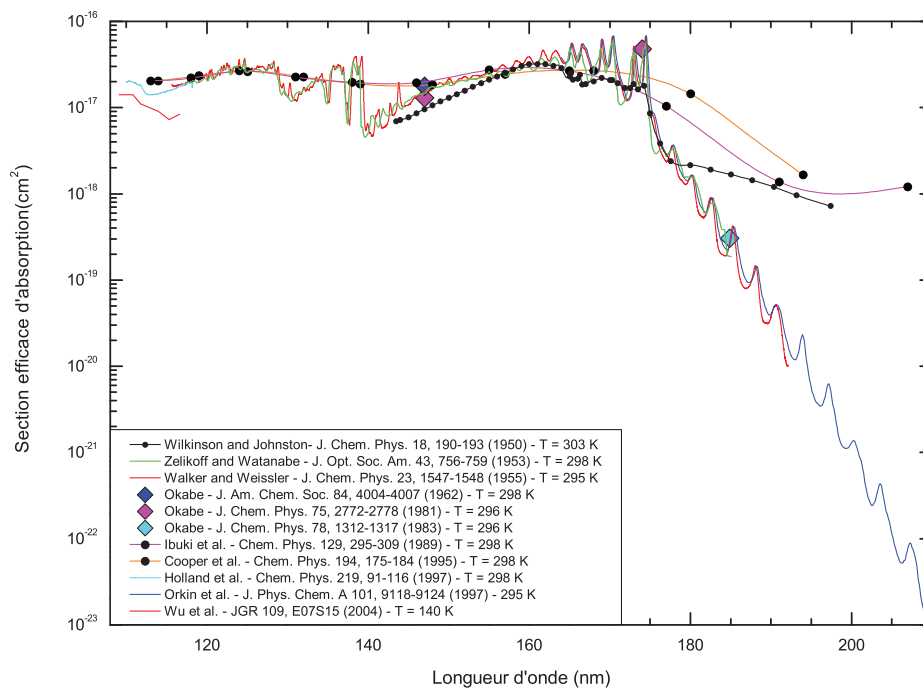
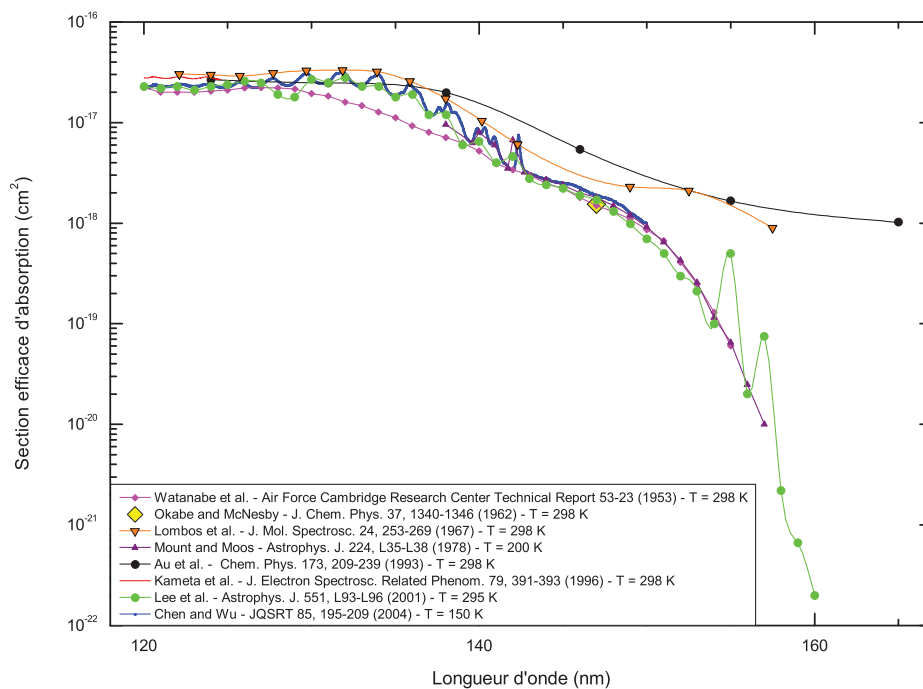


## Annexe B

### Sections efficaces d'absorption

FIG. B.1: *Section efficace du radical méthyl  $\text{CH}_3$* FIG. B.2: *Section efficace du méthane  $\text{CH}_4$*

FIG. B.3: *Section efficace de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$* FIG. B.4: *Section efficace du radical vinyl  $\text{C}_2\text{H}_3$*

FIG. B.5: *Section efficace de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*FIG. B.6: *Section efficace de l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>*

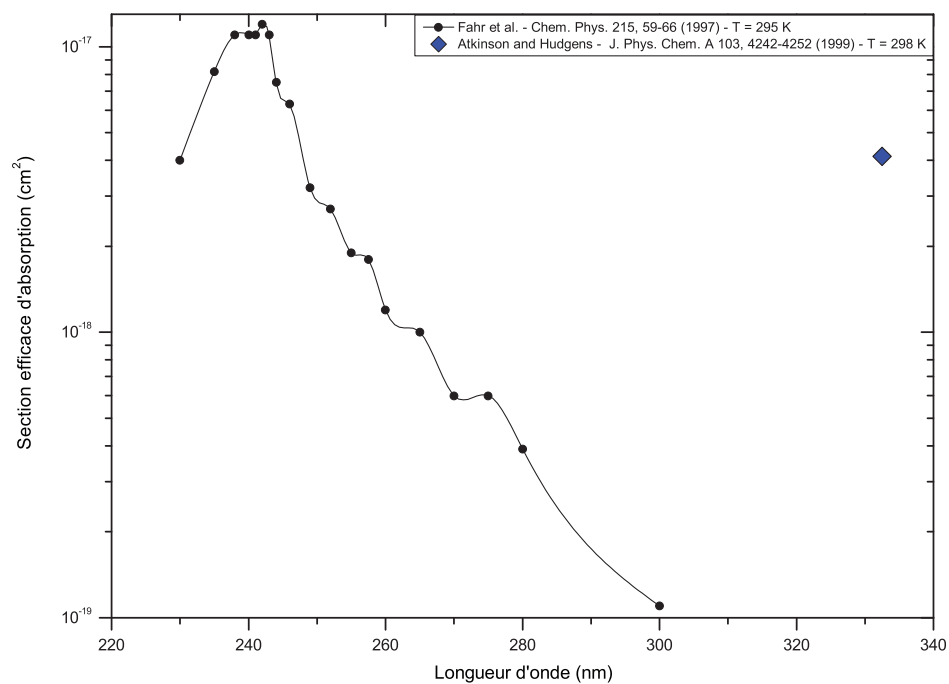


FIG. B.7: *Section efficace du radical propargyl  $C_3H_3$*

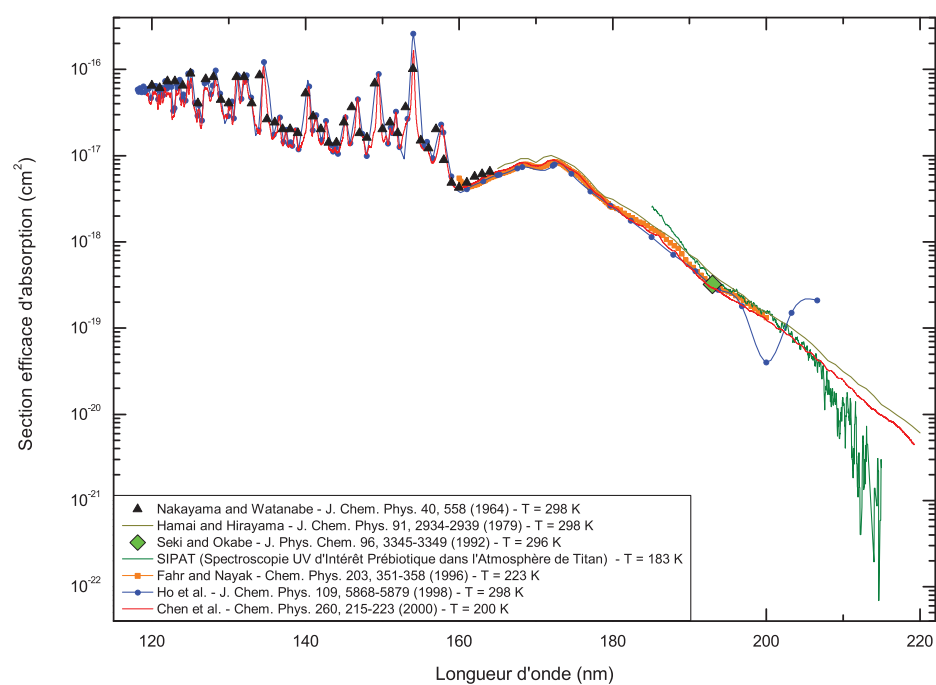
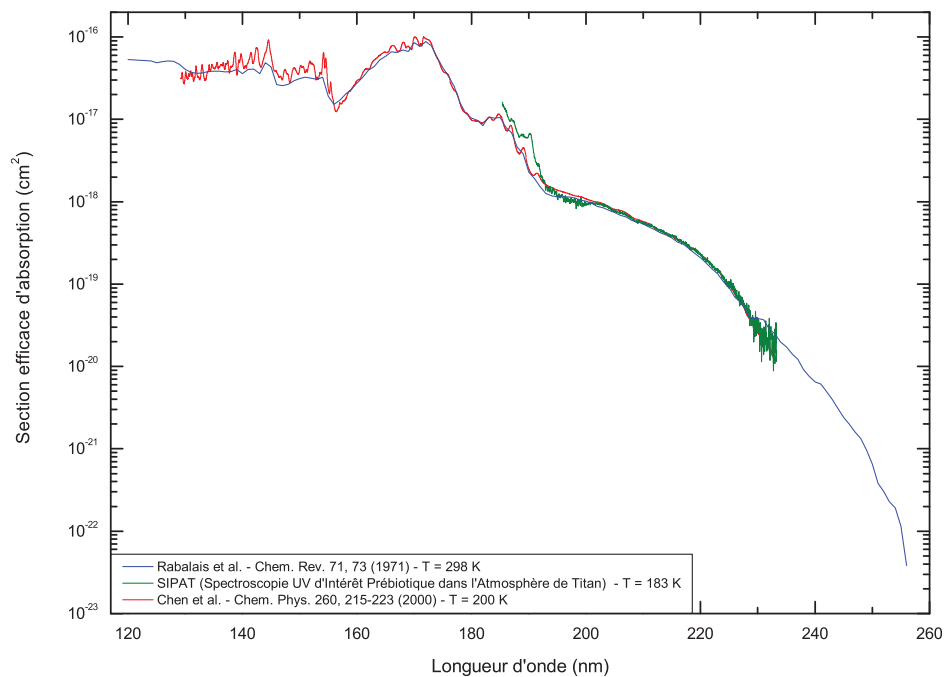
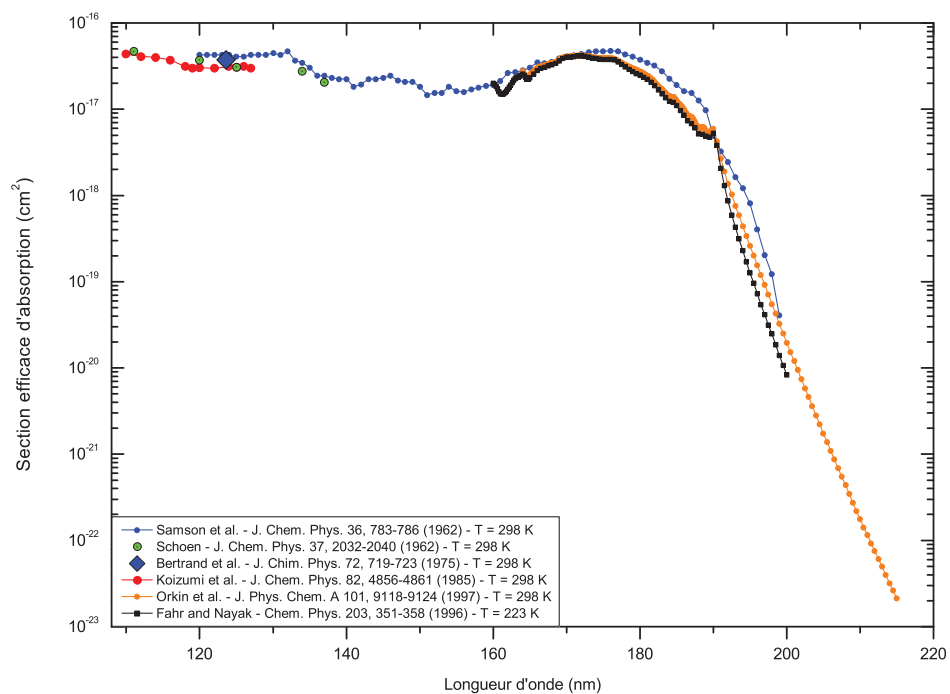
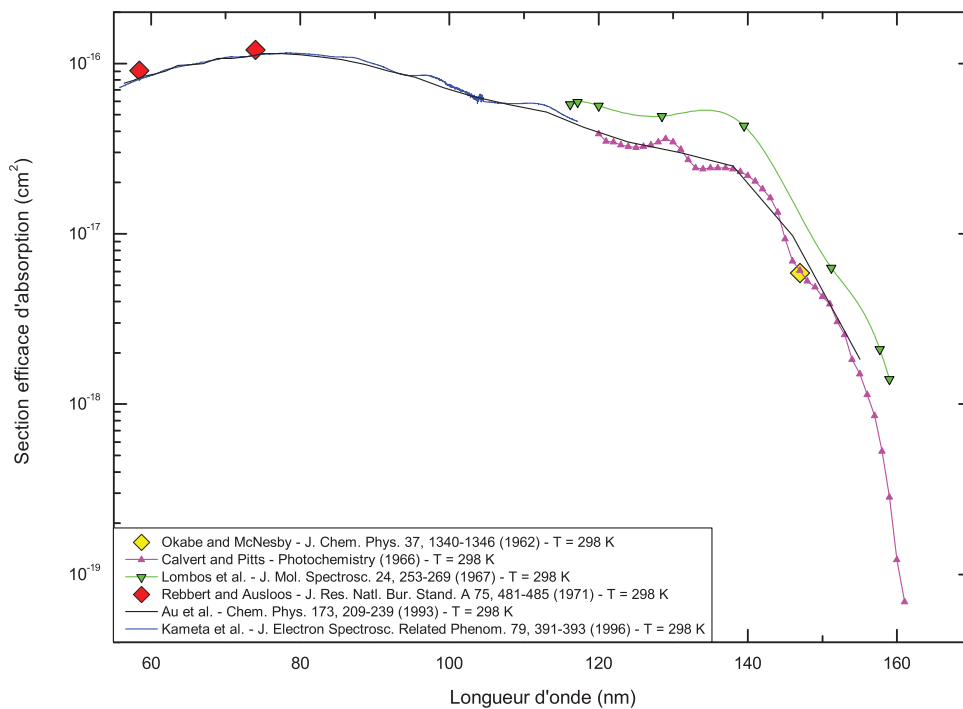
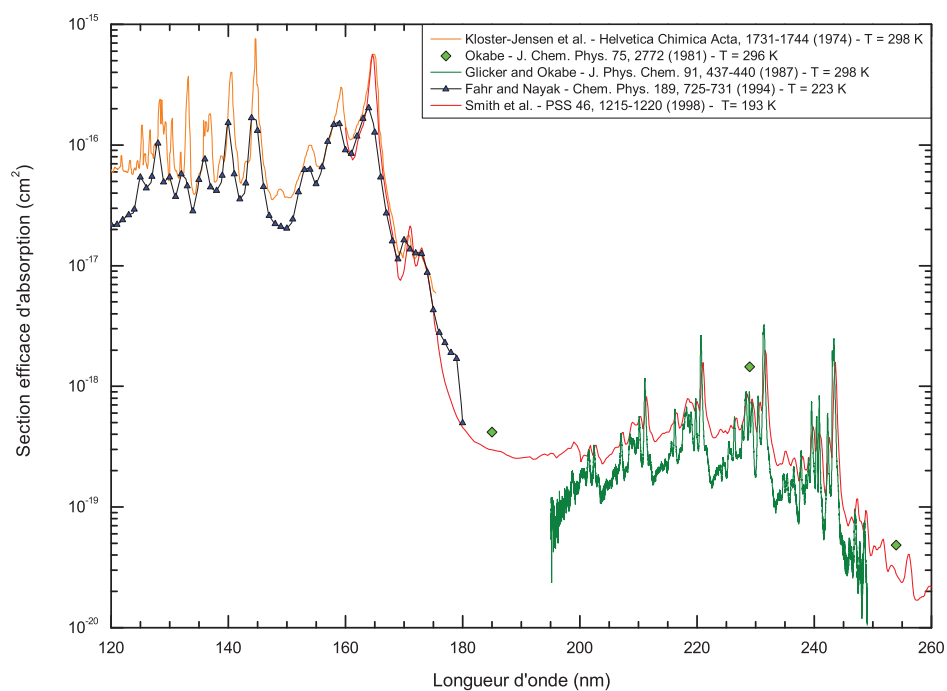
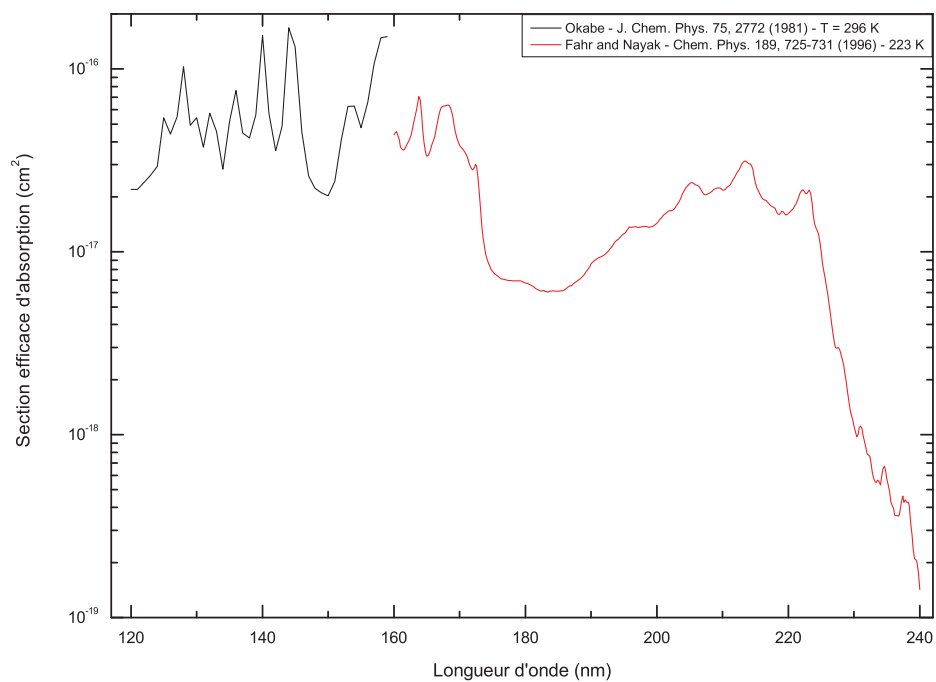
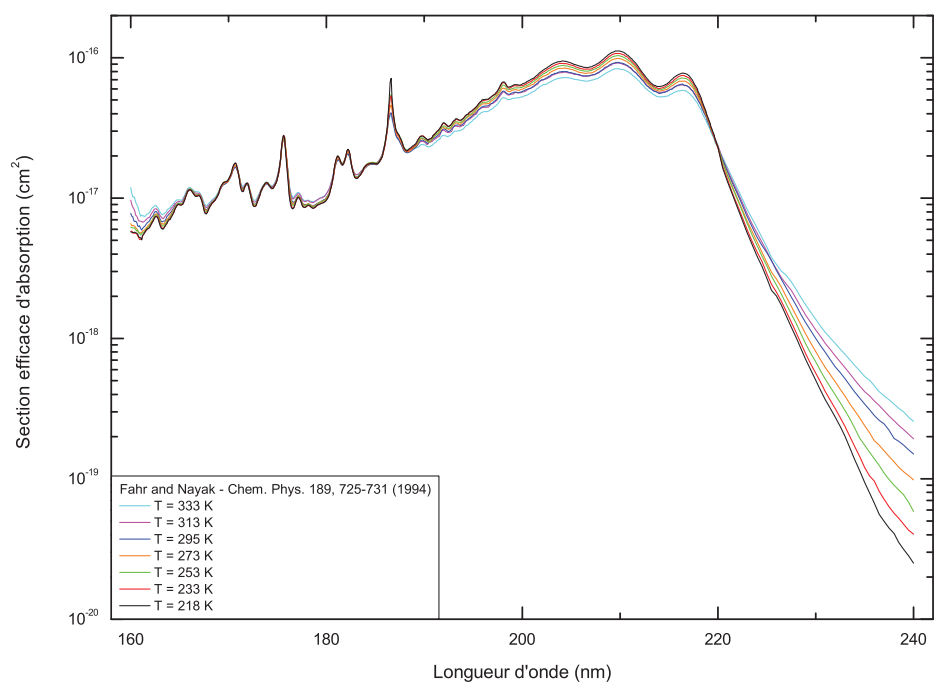


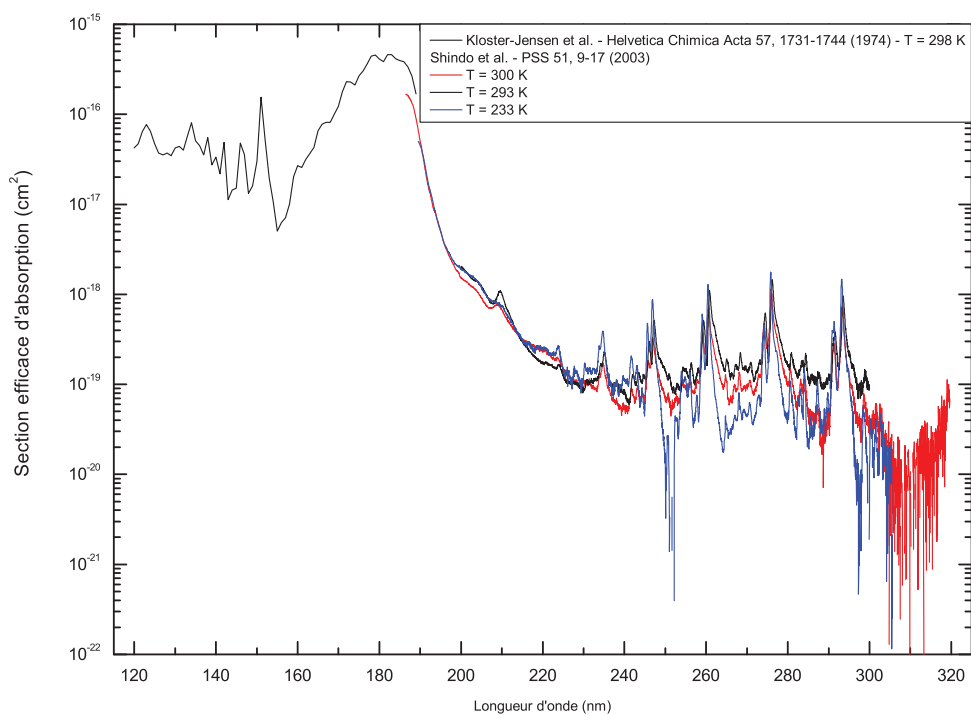
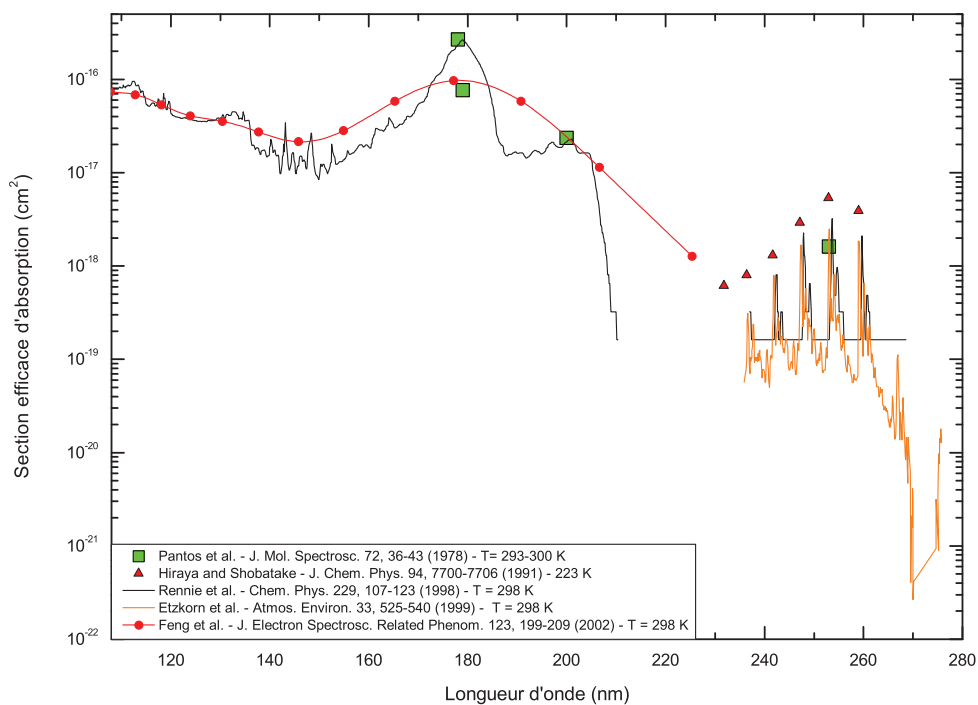
FIG. B.8: *Section efficace du méthylacétylène  $CH_3C_2H$*



FIG. B.9: *Section efficace de l'allène  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$* FIG. B.10: *Section efficace du propylène  $\text{C}_3\text{H}_6$*

FIG. B.11: *Section efficace du propane  $\text{C}_3\text{H}_8$* FIG. B.12: *Section efficace du diacétylène  $\text{C}_4\text{H}_2$*

FIG. B.13: *Section efficace du vinylacétylène  $\text{C}_4\text{H}_4$* FIG. B.14: *Section efficace du 1-butyne  $\text{C}_4\text{H}_6$*

FIG. B.15: *Section efficace du triacétylène  $C_6H_2$* FIG. B.16: *Section efficace du benzène  $C_6H_6$*

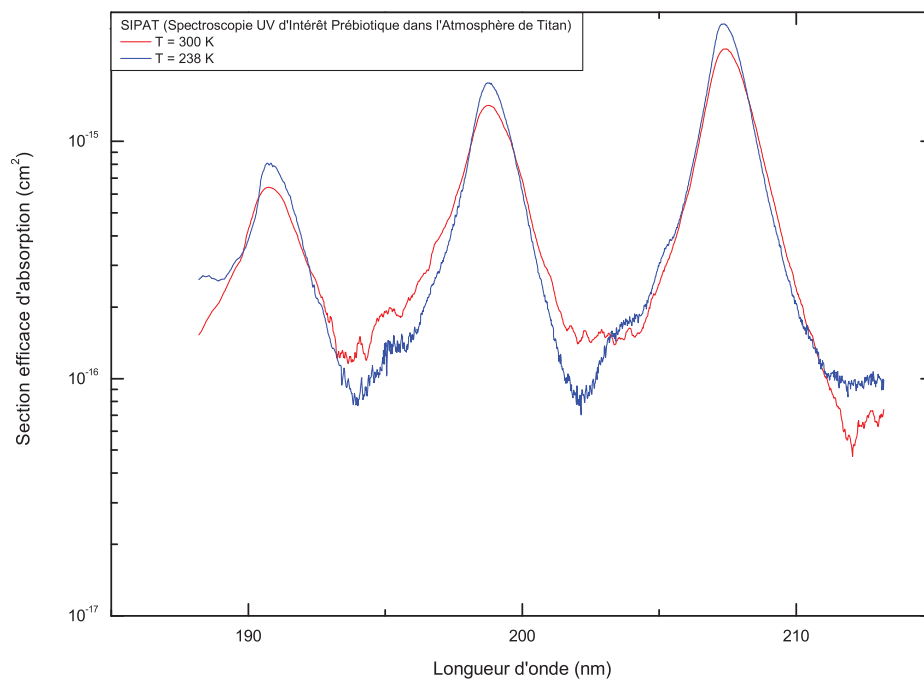


FIG. B.17: *Section efficace du tétraacétylène  $C_8H_2$*

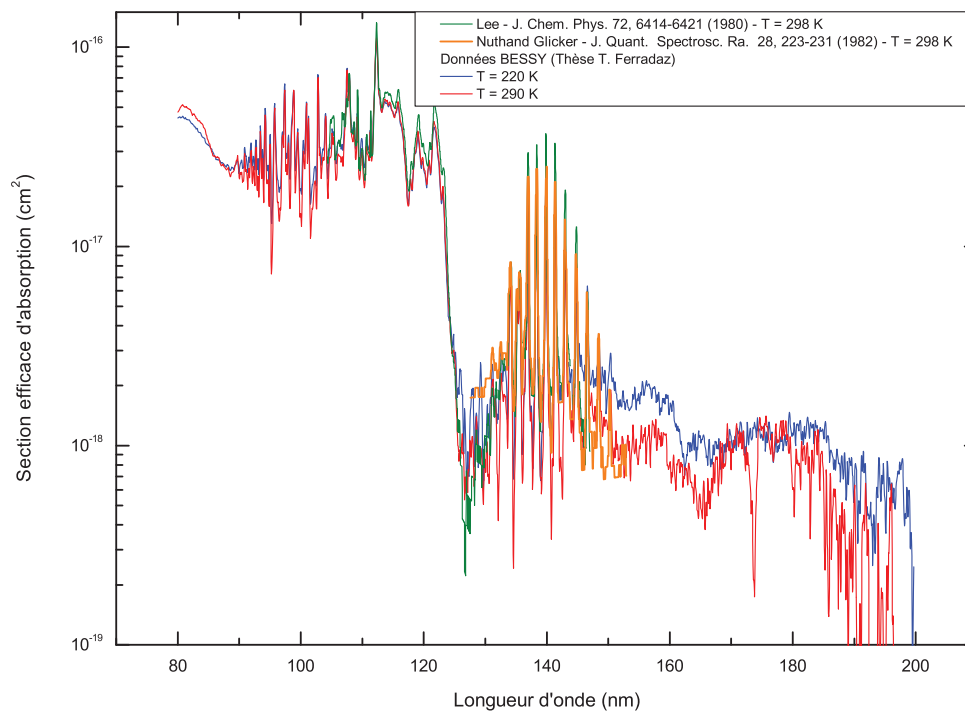


FIG. B.18: *Section efficace de l'acide cyanhydrique HCN*

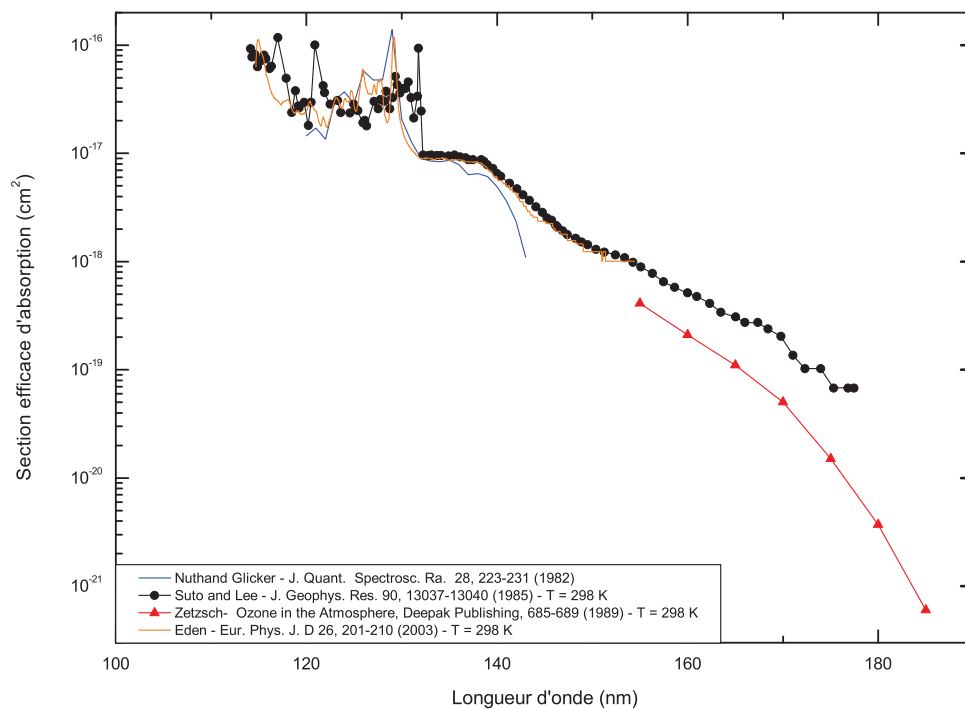
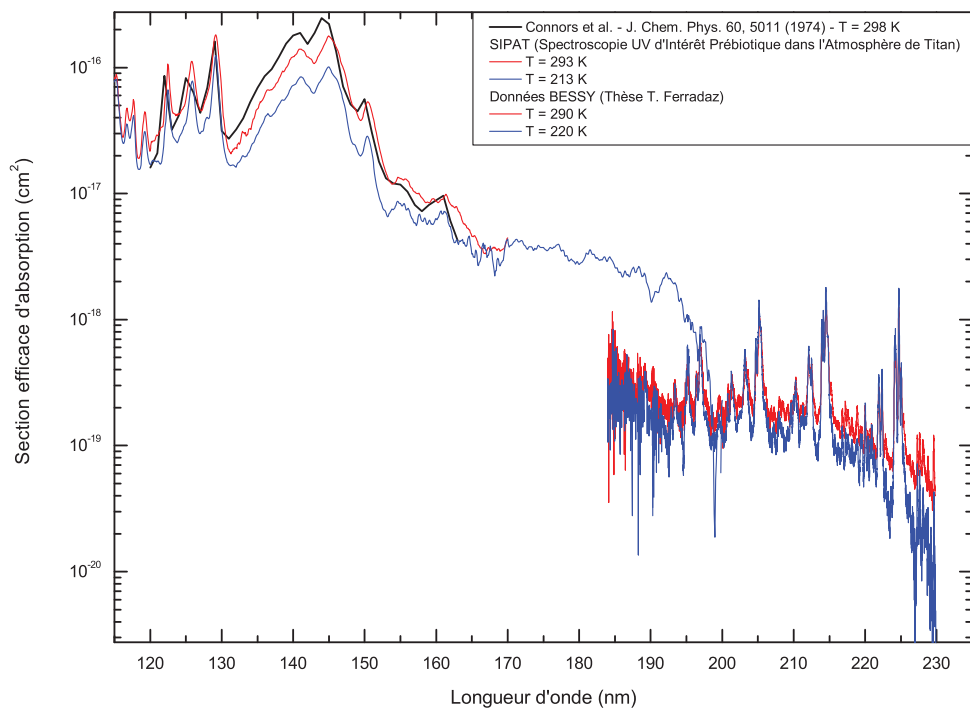
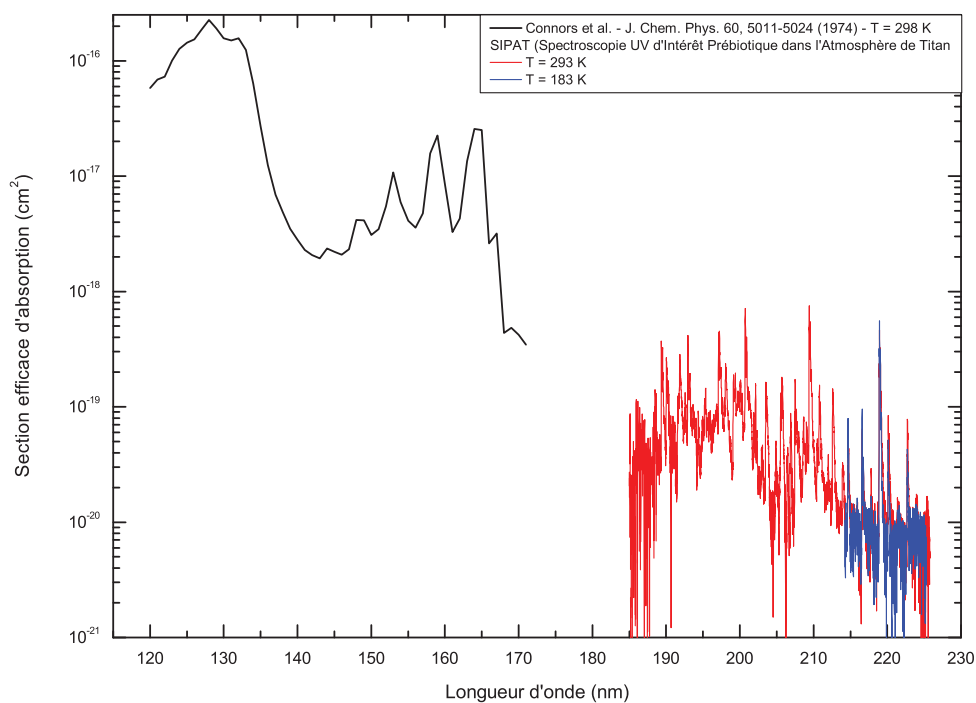


FIG. B.19: *Section efficace de l'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN*

FIG. B.20: *Section efficace du cyanoacétylène  $HC_3N$* FIG. B.21: *Section efficace du cyanogène  $C_2N_2$*

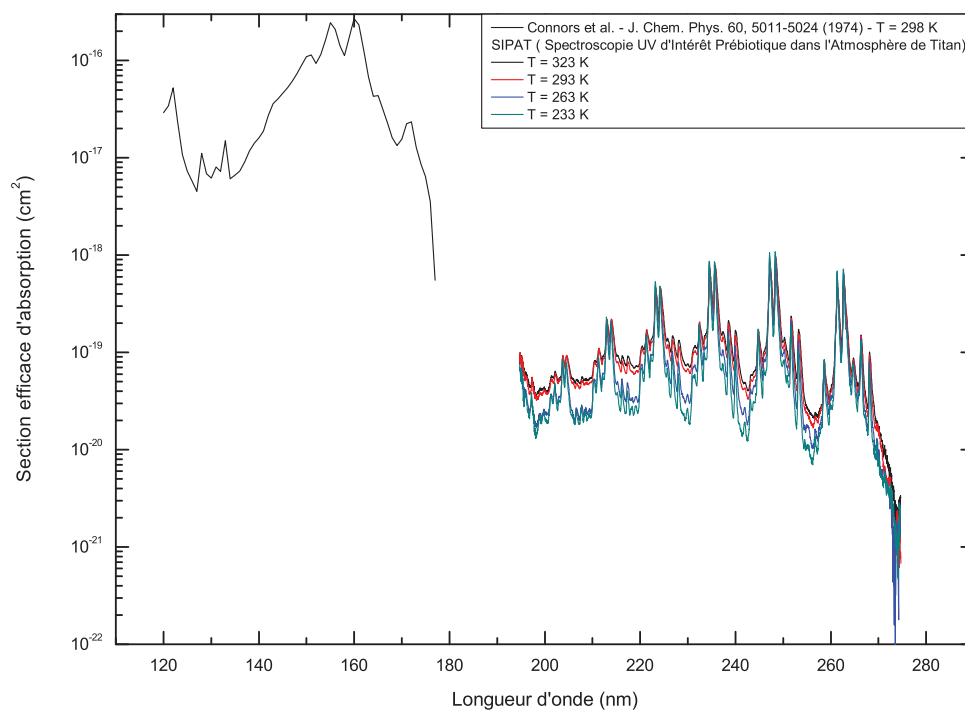
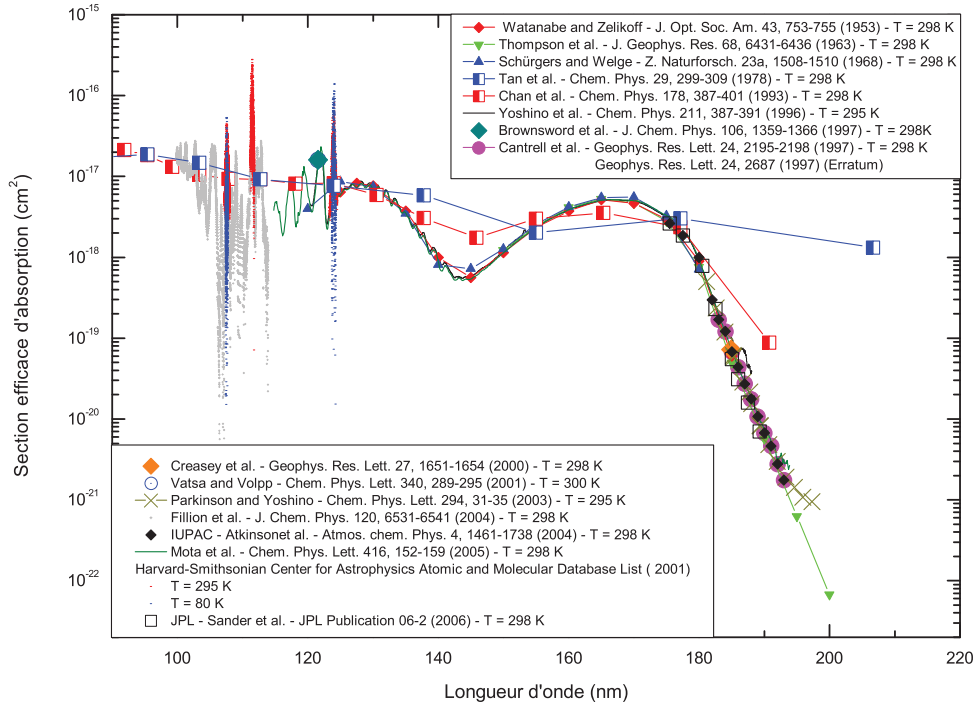
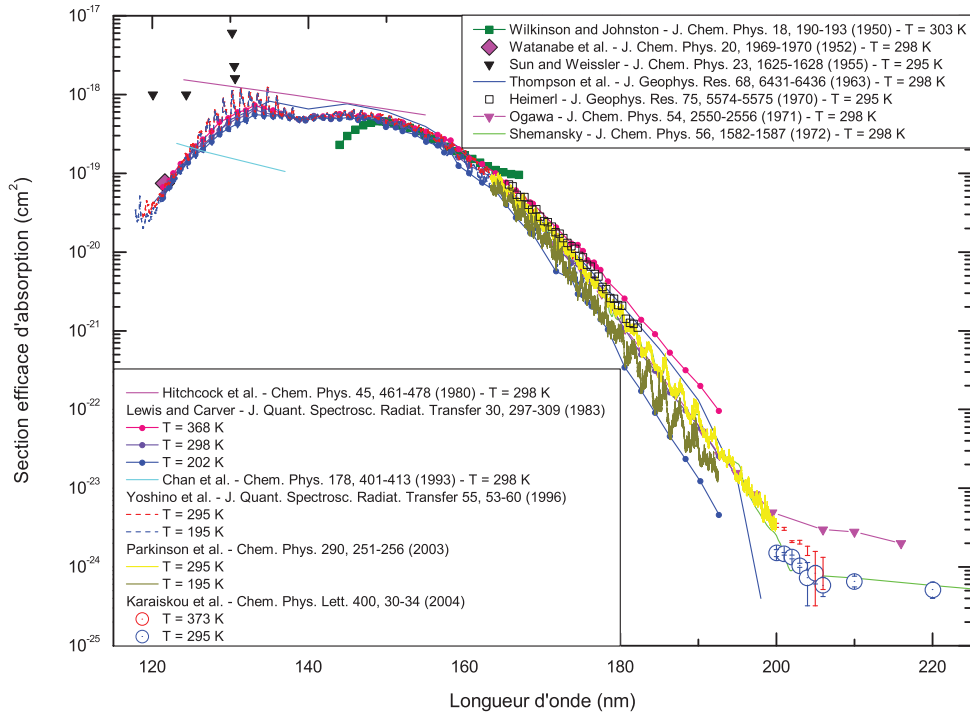


FIG. B.22: *Section efficace du dicyanoacétylène  $C_4N_2$*



FIG. B.23: *Section efficace de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$* FIG. B.24: *Section efficace du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$*

## Annexe C

# Liste des photodissociations

Réactions	Sections efficaces d'absorption	$F_{\sigma}$	Rendements quantiques	$F_q$
J1 $\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{H} + \text{H}$	Atreya (1986)			
J2 $\text{CH}_3 + h\nu \longrightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}$	Okabe (1978)	1.2	1,0 [216 nm] Parkes (1973)	
J3a $\text{CH}_4 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	Chen and Wu (2004) at 150 K [120-142]	1.15	1,0 [ $>120$ nm] ; 0.291 [Lyman $\alpha$ ] Wang <i>et al.</i> (2000)	1.5
J3b $\longrightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	and 370 K [142-143]		0.055 [Lyman $\alpha$ ]	
J3c $\longrightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$			0.584 [Lyman $\alpha$ ]	
J3d $\longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$			0.07 [Lyman $\alpha$ ]	
J4a $\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	Wu <i>et al.</i> (2001) at 150 K [117-211]	1.35	0.3 Okabe (1981) ; Okabe (1983) ;	1.5
J4b $\longrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	and 295 K [215-225]		0.1 Seki and Okabe (1993)	
J5 $\text{C}_2\text{H}_3 + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	Fahr <i>et al.</i> (1998)	1.35	1.0 Fahr <i>et al.</i> (1998)	
J6a $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	Wu <i>et al.</i> (2004) at 140 K	1.2	0.58 [118-174] ; 0.73 [175-210] Holland <i>et al.</i> (1997) ;	1.25
J6b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$			0.42 [118-174] ; 0.27 [175-210] Chang <i>et al.</i> (1998)	
J7a $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Chen and Wu (2004) at 150 K	1.2	0.56 [113-170] ; 0.12 [Lyman $\alpha$ ] Akimoto <i>et al.</i> (1965) ;	1.25
J7b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H}$			0.14 [113-170] ; 0.30 [Lyman $\alpha$ ] Hampson and McNesby (1965) ;	
J7c $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$			0.27 [113-170] ; 0.25 [Lyman $\alpha$ ] Lias <i>et al.</i> (1970) ;	
J7d $\longrightarrow \text{CH}_4 + {}^1\text{CH}_2$			0.02 [113-170] ; 0.25 [Lyman $\alpha$ ] Mount and Moos (1978)	
J7e $\longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$			0.01 [113-170] ; 0.08 [Lyman $\alpha$ ] Mount and Moos (1978)	
J8a $\text{C}_3\text{H}_3 + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	Fahr <i>et al.</i> (1997)	1.35	0.96 [230-300] Jackson <i>et al.</i> (1991)	1.25
J8b $\longrightarrow \text{C}_3\text{H} + \text{H}_2$			0.04 [230-300]	
J9a $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	Chen <i>et al.</i> (2000) at 200 K	1.4	0.56 [120-220] Ho <i>et al.</i> (1998) ;	1.1
J9b $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$			0.44 [120-220] Sun <i>et al.</i> (1999)	
J10a $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	Chen <i>et al.</i> (2000) at 295 K [120-129]	1.4	0.64 [120-233] Seki and Okabe (1992) ;	1.1
J10b $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	and 200 K [130-233]		0.36[120-233] Ni <i>et al.</i> (1999) ; Sun <i>et al.</i> (1999)	
J11a $\text{C}_3\text{H}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}$	Samson (1962) [120-160] ;	1.45	0 [120-135] ; 0 [136-155] ; 0.565 [156-175] ; 0.41 [176-195] Collin (1988)	1.25
J11b $\longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	Fahr and Nayak (1996) at 223 K [160-200]		0.11 [120-135] ; 0.11 [136-155] ; 0.01 [156-175] ; 0.01 [176-195]	
J11c $\longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}_2$			0.17 [120-135] ; 0.22 [136-155] ; 0.01 [156-175] ; 0.01 [176-195]	
J11d $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + {}^1\text{CH}_2$			0.06 [120-135] ; 0.04 [136-155] ; 0.02 [156-175] ; 0.03 [176-195]	
J11e $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$			0.21 [120-135] ; 0.27 [136-155] ; 0.335 [156-175] ; 0.4 [176-195]	
J11f $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$			0.05 [120-135] ; 0.03 [136-155] ; 0.05 [156-175] ; 0.04 [176-195]	
J12a $\text{C}_3\text{H}_8 + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	Calvert and Pitts (1966)	1.35	0.34 [120-135] ; 0.66 [136-154] ; 0.94 [155-163] Johnston <i>et al.</i> (1978)	1.25
J12b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + {}^1\text{CH}_2$			0.09 [120-135] ; 0.04 [136-154] ; 0 [155-163]	
J12c $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$			0.35 [120-135] ; 0.19 [136-154] ; 0 [155-163]	
J12d $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$			0.22 [120-135] ; 0.11 [136-154] ; 0.06 [155-163]	
J13a $\text{C}_4\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_4\text{H} + \text{H}$	Kloster-Jensen <i>et al.</i> (1974) [120-160] ;	1.65	0.2 [120-180] ; 0 [181-205] ; 0 [206-264] Glicker and Okabe (1987)	1.5
J13b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2$	Fahr and Nayak (1994) at 223 K [160-196] ;		0.1 [120-180] ; 0.06 [181-205] ; 0 [206-264]	
J13c $\longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	Smith <i>et al.</i> (1998) at 193 K [196-250].		0.03 [120-180] ; 0.01 [181-205] ; 0 [206-264]	
J13d $\longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2^*$	253 K [250-251] and 293 K [252-264]		0.67 [120-180] ; 0.93 [181-205] ; 1 [206-264]	
J14a $\text{C}_4\text{H}_4 + h\nu \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	Okabe (1981) (same as $\text{C}_4\text{H}_2$ ) [120-160] ;	1.45	0.8 Gladstone (1996)	1.5
J14b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	Fahr and Nayak (1996) at 223 K [160-240]		0.2	
J15a $\text{C}_4\text{H}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}_2$	Fahr and Nayak (1994) at 218 K	1.35	0.05 Bergmann and Demtröder (1968)	1.25
J15b $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$			0.1	
J15c $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$			0.17	
J15d $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3$			0.4	
J15e $\longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}$			0.28	
J16a $\text{C}_6\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_6\text{H} + \text{H}$	Kloster-Jensen <i>et al.</i> (1974) [120-190] ;	1.45	0.2 [120-189] ; 0 [190-305] Wilson and Atreya (2003)	1.5
J16b $\longrightarrow \text{C}_4\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	Shindo <i>et al.</i> (2003) at 233 K [190-305]		0.13 [120-189] ; 0.07 [190-305]	
J17a $\text{C}_6\text{H}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	Rennie <i>et al.</i> (1998)	1.45	0.8 [120-220] ; 0 [220-271] Wilson and Atreya (2003)	1.5
J17b $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2$			0.16 [120-220] ; 0.96 [220-271]	

Réactions	Sections efficaces d'absorption	$F_\sigma$	Rendements quantiques	$F_q$
J17c $\longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{CH}_3$			0.04	
J18a $\text{C}_8\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H}$	Kloster-Jensen <i>et al.</i> (1974) (same as $\text{C}_6\text{H}_2$ ) [120-190];	1.5	0.2 [120-164]; 0 [165-313]	Wilson and Atreya (2003)
J18b $\longrightarrow \text{C}_6\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	Bénilan <i>et al.</i> at 238 K [190-213] (pers. comm.)		0.13 [120-164]; 0.07 [190-313]	
J19 $\text{N}_2 + h\nu \longrightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$	Okabe (1978)	1.2		1.5
J20 $\text{NH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	Chen <i>et al.</i> (1999) at 175 K [170-223] and 295 K [224-226]	1.15	1.0	McNesby and Okabe (1962)
J21 $\text{HCN} + h\nu \longrightarrow \text{CN} + \text{H}$	Lee (1980)	1.5	1.0	Lee (1980)
J22a $\text{HC}_3\text{N} + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{H}$	Connors <i>et al.</i> (1974) [120-163];	1.45	0.09	Halpern <i>et al.</i> (1988, 1990);
J22b $\longrightarrow \text{CN} + \text{C}_2\text{H}$	Bénilan <i>et al.</i> (1994) at 213 K [184-229]		0.3 [120-150]; 0.05 [151-260]	Clarke and Ferris (1995)
J23 $\text{CH}_3\text{CN} + h\nu \longrightarrow \text{CN} + \text{CH}_3$	Nuth and Glicker (1982)	1.35	1.0	Halpern and Tang (1985)
J24 $\text{C}_2\text{N}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CN} + \text{CN}$	Connors <i>et al.</i> (1974); Bénilan <i>et al.</i> at 293 K [185-215] and 183 K [215-225] (pers. comm.)	1.45	1.0	Cody <i>et al.</i> (1977); Jackson and Halpern [1979]; Eng <i>et al.</i> (1996)
J25 $\text{C}_4\text{N}_2 + h\nu \longrightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{CN}$	Connors <i>et al.</i> (1974) [120-177]; Bénilan <i>et al.</i> (1996) at 233 K [195-274]	1.45	0.3	Halpern <i>et al.</i> (1990)
J26a $\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	Yoshino <i>et al.</i> (1996a);	1.3	0.78 [126-145]; 1.0 [146-200]	Stief <i>et al.</i> (1975);
J26b $\longrightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$	Cantrell <i>et al.</i> (1997)		0.11 [126-145]; 0 [146-200]	Mordaunt <i>et al.</i> (1994)
J26c $\longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H} + \text{H}$			0.11 [126-145]; 0 [146-200]	
J27 $\text{OH} + h\nu \longrightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{H}$	Huebner <i>et al.</i> (1992)	1.2	variable	Van Dishoeck and Dalgarno (1974)
J28a $\text{CO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$	Yoshino <i>et al.</i> (1996b);	1.15	1.0 [121-167]; 0 [168-216]	Okabe (1978)
J28b $\longrightarrow \text{CO} + \text{O}(^1\text{D})$			0 [121-167]; 1.0 [168-216]	
J29a $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Huebner <i>et al.</i> (1992)	1.2	variable	Clark <i>et al.</i> (1978);
J29b $\longrightarrow \text{HCO} + \text{H}$			variable	Calvert and Pitts <i>et al.</i> (1966)
J30 $\text{NO} + h\nu \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}(^4\text{S})$	Huebner <i>et al.</i> (1992)	1.2	1.0	Huebner <i>et al.</i> (1992)

## Bibliographie

- Adachi, H., Basco, N., James, D., 1980. Mutual interactions of the methyl and methylperoxy radicals studied by flash photolysis and kinetic spectroscopy. *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 949–977.
- Akimoto, H., Obi, K., Tanaka, I., 1965. Primary process in photolysis of ethane at 1236 Å. *J. Chem. Phys.* 42 (11), 3864–3868.
- Atkinson, D., Hudgens, J., 1999. Rate coefficients for the propargyl radical self-reaction and oxygen addition reaction measured using ultraviolet cavity ring-down spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 103 (21), 4242–4252.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Jenkin, M., Rossi, M., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I - Gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461–1738.
- Atreya, S., 1986. Atmospheres and ionospheres of the outer planets and their satellites. Springer-Verlag, New York, Berlin.
- Au, J., Cooper, G., Burton, G., Olney, T., Brion, C., 1993. The valence shell photoabsorption of the linear alkanes, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n = 1-8) : Absolute oscillator strengths (7-220 eV). *Chem. Phys.* 173, 209–239.
- Backx, C., Wight, G., Tol, R., Van der Wiel, M., 1975. Electron-electron coincidence measurements of CH<sub>4</sub>. *J. Phys. B - At. Mol. Opt.* 8, 3007–3019.
- Basco, N., James, D., Suart, R., 1970. A quantitative study of alkyl radical reactions by kinetic spectroscopy. Part I. Mutual combination of methyl radicals and combination of methyl radicals with nitric oxide. *Int. J. Chem. Kinet.* 2 (3), 215–234.
- Bénilan, Y., Andrieux, D., Khelifi, M., Bruston, P., Raulin, F., Guillemin, J., CossartMagos, C., 1996. Temperature dependence of HC<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, and C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> mid-UV absorption coefficients. Application to the interpretation of Titan's atmospheric spectra. *Planet. Space Sci.* 236 (1), 85–95.
- Bénilan, Y., Bruston, P., Raulin, F., Cossartmagos, C., Guillemin, J., 1994. Mid-UV spectroscopy of propynenitrile at low temperature - Consequences on expected results from observations of Titan atmosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 99 (E8), 17069–17074.
- Bénilan, Y., Smith, N., Jolly, A., Raulin, F., 2000. The long wavelength range temperature variations of the mid-UV acetylene absorption coefficient. *Planet. Space Sci.* 48 (5), 463–471.
- Bergmann, K., Demtrode, W., 1968. Mass-spectrometric investigation of primary processes in photodissociation of 1,3-butadiene. *J. Chem. Phys.* 48 (1), 18–22.
- Bertrand, C., Collin, G., Gagnon, H., 1975. Coefficients d'absorption et rendements quantiques ioniques de composés inorganiques et d'hydrocarbures insaturés. *J. Chim. Phys.* 72, 719–723.
- Brownsword, R., Hillenkamp, M., Laurent, T., Vatsa, R., Volpp, H.-R., Wolfrum, J., 1997a.

- Photodissociation dynamics of the chloromethanes at the Lyman- $\alpha$  wavelength (121.6 nm). *J. Chem. Phys.* 106, 1359–1366.
- Brownsword, R., Hillenkamp, M., Laurent, T., Vatsa, R., Volpp, H.-R., Wolfrum, J., 1997b. Quantum yield for H atom formation in the methane dissociation after photoexcitation at the Lyman- $\alpha$  (121.6 nm) wavelength. *Chem. Phys. Lett.* 266 (1), 259–266.
- Calvert, J., Pitts, J., 1966. *Photochemistry*. Wiley, New York.
- Cameron, M., Sivakumaran, V., Dillon, T., Crowley, J., 2002. Reaction between OH and CH<sub>3</sub>CHO. Part 1. Primary product yields of CH<sub>3</sub> (296 K), CH<sub>3</sub>CO (296 K), and H (237–296 K). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3628–3638.
- Cantrell, C., Zimmer, A., Tyndall, G., 1997a. Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm. *Geophys. Res. Lett.* 24 (17), 2195–2198.
- Cantrell, C., Zimmer, A., Tyndall, G., 1997b. Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm (vol 24, p. 2195, 1997). *Geophys. Res. Lett.* 24 (21), 2687–2687.
- Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1993a. The electronic spectrum of carbon dioxide. Discrete and continuum photoabsorption oscillator strengths (6–203 eV). *Chem. Phys.* 178, 401–413.
- Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1993b. The electronic spectrum of water in the discrete and continuum regions. Absolute optical oscillator strengths for photoabsorption (6–200 eV). *Chem. Phys.* 178, 387–401.
- Chang, A., Mebel, A., Yang, X., Lin, S., Lee, Y., 1998. Ab initio/RRKM approach toward the understanding of ethylene photodissociation. *J. Chem. Phys.* 109 (7), 2748–2761.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., 2000. Temperature dependent photoabsorption cross sections of allene and methylacetylene in the VUV-UV region. *Chem. Phys.* 260 (1–2), 215–223.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., Caldwell, J., 1999. Low and room temperature photoabsorption cross sections of NH<sub>3</sub> in the UV region. *Planet. Space Sci.* 47 (1–2), 261–266.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., Caldwell, J., White, H., Wagener, R., 1991. High-resolution, low-temperature photoabsorption cross-sections of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> and GeH<sub>4</sub>, with application to Saturn's atmosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 96 (E2), 17519–17527.
- Chen, F., Wu, C., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 85 (2), 195–209.
- Clark, J., Moore, C., Reilly, J., 1978. HCO radical kinetics : Conjunction of laser photolysis and intracavity dye laser spectroscopy. *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (5), 427–431.
- Clarke, D., Ferris, J., 1995. Photodissociation of cyanoacetylene - Application to the atmospheric chemistry of Titan. *Icarus* 115 (1), 119–125.
- Cody, R., Sabetydzvonik, M., Jackson, W., 1977. Laser-induced fluorescence of CN(X<sup>2</sup> $\Sigma^+$ ) produced by photolysis of C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> at 160 nm. *J. Chem. Phys.* 66 (5), 2145–2152.

- Collin, G., 1988. Photochemistry of simple olefins : Chemistry of electronic excited states or hot ground state? *Adv. photochem.* 14, 135–176.
- Connors, R., Roebber, J., Weiss, K., 1974. Vacuum ultraviolet spectroscopy of cyanogen and cyanoacetylenes. *J. Chem. Phys.* 60 (12), 5011–5024.
- Cooper, G., Burton, G., Brion, C., 1995a. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of acetylene by high-resolution dipole (e,e) spectroscopy. *J. Electron. Spectrosc.* 73 (2), 139–148.
- Cooper, G., Ibuki, T., Iida, Y., Brion, C., 1988. Absolute dipole oscillator-strengths for photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization of acetylene. *Chem. Phys.* 125, 307–320.
- Cooper, G., Olney, T., Brion, C., 1995b. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of ethylene by high-resolution dipole (e,e) spectroscopy. *Chem. Phys.* 194 (1), 175–184.
- Creasey, D., Heard, D., Lee, J., 2000. Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1651–1654.
- de Avillez Pereira, R., Baulch, D., Pilling, M., Robertson, S., Zeng, G., 1997. Temperature and pressure dependence of the multichannel rate coefficients for the CH<sub>3</sub> + OH system. *J. Phys. Chem. A* 101 (50), 9681–9693.
- Ditchburn, R., 1955. Absorption cross-sections in the vacuum ultra-violet. III. Methane. *Proc. R. Soc. Lon. Ser. - A* 229, 44–62.
- Eden, S., Lima-Vieira, P., Kendall, P., Mason, N., Hoffmann, S., Spyrou, S., 2003. High resolution photo-absorption studies of acrylonitrile, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN, and acetonitrile, CH<sub>3</sub>CN. *Eur. Phys. J. D* 26 (2), 201–210.
- Eng, R., Lambert, H., Fei, R., Carrington, T., Filseth, S., 1996. Energy disposal in CN(A<sup>2</sup>Π) produced in the 157 nm photodissociation of C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 261 (6), 651–658.
- Etzkorn, T., Klotz, B., Sørensen, S., Patroescu, I., Barnes, I., Becker, K., Platt, U., 1999. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmos. Environ.* 33, 525–540.
- Fahr, A., Hassanzadeh, P., Atkinson, D., 1998. Ultraviolet absorption spectrum and cross-sections of vinyl (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) radical in the 225–238 nm region. *Chem. Phys.* 236 (1–3), 43–51.
- Fahr, A., Hassanzadeh, P., Laszlo, B., Huie, R., 1997. Ultraviolet absorption and cross sections of propargyl (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) radicals in the 230–300 nm region. *Chem. Phys.* 215 (1), 59–66.
- Fahr, A., Nayak, A., 1994. Temperature-dependent ultraviolet-absorption cross-sections of 1,3-butadiene and butadiyne. *Chem. Phys.* 189 (3), 725–731.
- Fahr, A., Nayak, A., 1996. Temperature dependent ultraviolet absorption cross sections of propylene, methylacetylene and vinylacetylene. *Chem. Phys.* 203 (3), 351–358.

- Feng, R., Cooper, G., Brion, C., 2002. Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene : quantitative photoabsorption in the UV, VUV and soft X-ray regions. *J. Electron. Spectrosc.* 123, 199–209.
- Fillion, J.-H., Ruiz, J., Yang, X.-F., Castillejo, M., Rostas, F., Lemaire, J.-L., 2004. High resolution photoabsorption and photofragment fluorescence spectroscopy of water between 10.9 and 12 eV. *J. Chem. Phys.* 120, 6531–6541.
- Gladstone, G., Allen, M., Yung, Y., 1996. Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus* 119 (1), 1–52.
- Glicker, S., Okabe, H., 1987. Photochemistry of diacetylene. *J. Phys. Chem.* 91 (2), 437–440.
- Halpern, J., Miller, G., Okabe, H., Nottingham, W., 1988. The UV photochemistry of cyanoacetylene. *J. Photochem. Photobiol. A - Chem.* 42 (1), 63–72.
- Halpern, J., Petway, L., Lu, R., Jackson, W., McCrary, V., Nottingham, W., 1990. Photochemistry of cyanoacetylene and dicyanoacetylene at 193 nm. *J. Phys. Chem.* 94 (5), 1869–1873.
- Halpern, J., Tang, X., 1985. Production of  $\text{CN}(A^2\Pi_i)$  in the photolysis of acetonitrile at 158 nm. *Chem. Phys. Lett.* 122 (3), 294–299.
- Hamai, S., Hirayama, F., 1979. Fluorescence of acetylenic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 71 (7), 2934–2939.
- Hampson, R., McNesby, J., 1965. Vacuum-ultraviolet photolysis of ethane at high temperature. *J. Chem. Phys.* 42 (6), 2200–2208.
- Heimerl, J., 1970.  $\text{CO}_2$  absorption coefficient 1655–1825 Å. *J. Geophys. Res.* 75, 5574–5575.
- Harvard-smithsonian center for astrophysics atomic and molecular database list (2001).  
<http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/cfamols.html>
- Hiraya, A., Shobatake, K., 1991. Direct absorption spectra of jet-cooled benzene in 130–260 nm. *J. Chem. Phys.* 94, 7700–7706.
- Hitchcock, A., Brion, C., van der Wiel, M., 1980. Absolute oscillator-strengths for valence-shell ionic photofragmentation of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  (8–75 eV). *Chem. Phys.* 45, 461–478.
- Ho, G., Lin, M., Wang, Y., Chang, T., 1998. Photoabsorption and photoionization of propyne. *J. Chem. Phys.* 109 (14), 5868–5879.
- Holland, D., Shaw, D., Hayes, M., Shpinkova, L., Rennie, E., Karlsson, L., Baltzer, P., Wannberg, B., 1997. A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{D}_4$ . *Chem. Phys.* 219 (1), 91–116.
- Huebner, W., Keady, J., Lyon, S., 1992. Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants. Kluwer Academic, Dordrecht, Boston.
- Ibuki, T., Cooper, G., Brion, C., 1989. Absolute dipole oscillator-strengths for photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization of ethylene. *Chem. Phys.* 129, 295–309.
- Ingold, C., King, G., 1953. Excited states of acetylene. Part IV. Description and analysis of



- the near-ultra-violet absorption spectra of acetylene and dideuteroacetylene : Nature of the excited state. *J. Chem. Soc.* 1953, 2725–2744.
- Jackson, W., Anex, D., Continetti, R., Balko, B., Lee, Y., 1991. Molecular-beam studies of the photolysis of allene and the secondary photodissociation of the  $C_3H_x$  fragments. *J. Chem. Phys.* 95 (10), 7327–7336.
- Jackson, W., Halpern, J., 1979. Multiphoton ultraviolet photodissociation of  $C_2N_2$ . *J. Chem. Phys.* 70 (5), 2373–2377.
- Johnston, G., Cuff, D., R., A., Price, D., 1978. Mechanisms for the photochemical production of hydrocarbons in gaseous hydrocarbon systems. *Prog. React. Kinet.* 8, 231–291.
- Kameta, K., Kouchi, N., Ukai, M., Hatano, Y., 2002. Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of simple hydrocarbons in the vacuum ultraviolet range. *J. Electron. Spectrosc.* 123 (2), 225–238.
- Kameta, K., Machida, S., Kitajima, M., Ukai, M., Kouchi, N., Hatano, Y., Ito, K., 1996. Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of  $C_2H_6$  and  $C_3H_8$  in the extreme-UV region. *J. Electron. Spectrosc.* 79, 391–393.
- Karaiskou, A., Vallance, C., Papadakis, V., Varsavas, I., Rakitzis, T., 2004. Absolute absorption cross-section measurements of  $CO_2$  in the ultraviolet from 200 to 206 nm at 295 and 373 K. *Chem. Phys. Lett.* 400, 30–34.
- Kloster-Jensen, E., Haink, H., CHristen, H., 1974. The electronic-spectra of unsubstituted mono- to penta-acetylene in the gas phase and in solution in the range 1100 to 4000 Å. *Helv. Chim. Acta* 57 (6), 1731–1744.
- Koizumi, H., Yoshimi, T., Shinsaka, K., Morita, M., Hatano, Y., Yagishita, A., Ito, K., 1985. VUV-optical oscillator strength distributions of  $C_3H_6$  and  $C_4H_8$  isomers. *J. Chem. Phys.* 82, 4856–4861.
- Laufer, A., McNesby, J., 1965. Deuterium isotope effect in vacuum-ultraviolet absorption coefficients of water and methane. *Can. J. Chem.* 43, 3487–3490.
- Lee, A., Yung, Y., Cheng, B., Bahou, M., Chung, C., Lee, Y., 2001. Enhancement of deuterated ethane on Jupiter. *Astrophys. J.* 551 (1), L93–L96.
- Lee, L., 1980.  $CN(A^2\Pi_i \rightarrow X^2\Sigma^+)$  and  $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  yields from HCN photodissociation. *J. Chem. Phys.* 72 (12), 6414–6421.
- Lee, L., Chiang, C., 1983. Fluorescence yield from photodissociation of  $CH_4$  at 1060–1420 Å. *J. Chem. Phys.* 78, 688–691.
- Lewis, B., Carver, J., 1983. Temperature dependence of the carbon dioxide photoabsorption cross sections between 1200 and 1970 Å. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 30, 297–309.
- Lias, S., Collin, G., Rebbert, R., Ausloos, P., 1970. Photolysis of ethane at 11.6–11.8 eV. *J.*

- Chem. Phys. 52 (4), 1841–1851.
- Lombos, B., Sauvageau, P., Sandorfy, C., 1967. The electronic spectra of n-alkanes. *J. Mol. Spectrosc.* 24, 253–269.
- Macpherson, M., Pilling, M., Smith, M., 1985. Determination of the absorption cross section for methyl at 216.36 nm and the absolute rate constant for methyl radical recombination over the temperature range 296–577 K. *J. Phys. Chem.* 89, 2268–2274.
- McNesby, J., Okabe, H., Tanaka, I., 1962. Vacuum ultraviolet photochemistry.3. Primary processes in vacuum ultraviolet photolysis of water and ammonia. *J. Chem. Phys.* 36 (3), 605–607.
- Mordaunt, D., Ashfold, M., Dixon, R., 1994. Dissociation dynamics of H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) following photoexcitation at the Lyman  $\alpha$  wavelength (121.6 nm). *J. Chem. Phys.* 100 (10), 7360–7375.
- Mota, R., Parafita, R., Giuliani, A., Hubin-Franskin, M.-J., Lourenço, J., Garcia, G., Hoffmann, S., Mason, M., Ribeiro, P., Raposo, M. and Limão-Vieira, P., 2005. Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation. *Chem. Phys. Lett.* 416, 152–159.
- Mount, G., Moos, H., 1978. Photoabsorption cross-sections of methane and ethane, 1380–1600 Å, at T = 295 K and T = 200 K. *Astrophys. J.* 224 (1), L35–L38.
- Mount, G., Warden, E., Moos, H., 1977. Photoabsorption cross-sections of methane from 1400 to 1850 Å. *Astrophys. J.* 214 (1), L47–L49.
- Nakayama, T., Watanabe, K., 1964. Absorption and photoionization coefficients of acetylene, propyne and 1-butyne. *J. Chem. Phys.* 40 (2), 558–561.
- Ni, C., Huang, J., Chen, Y., Kung, A., Jackson, W., 1999. Photodissociation of propyne and allene at 193 nm with vacuum ultraviolet detection of the products. *J. Chem. Phys.* 110 (7), 3320–3325.
- Nuth, J., Glicker, S., 1982. The vacuum ultraviolet spectra of HCN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>CN. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 28 (3), 223–231.
- Ogawa, M., 1971. Absorption cross sections of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> continua in the Schumann and far-UV regions. *J. Chem. Phys.* 54, 2550–2556.
- Okabe, H., 1978. Photochemistry of small molecules. John Wiley and Sons, New York.
- Okabe, H., 1981. Photochemistry of acetylene at 1470 Å. *J. Chem. Phys.* 75 (6), 2772–2778.
- Okabe, H., 1983. Photochemistry of acetylene at 1849 Å. *J. Chem. Phys.* 78 (3), 1312–1317.
- Okabe, H., Becker, D., 1962. Vacuum ultraviolet photochemistry. V. Photolysis of isobutane. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4004–4007.
- Okabe, H., McNesby, J., 1962. Vacuum ultraviolet photochemistry. IV. Photolysis of propane. *J. Chem. Phys.* 37, 1340–1346.
- Orkin, V., Huie, R., Kurylo, J., 1997. Rate constants for the reactions of OH with HFC-245cb (CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) and some fluoroalkenes (CH<sub>2</sub>CHCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, and CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>).

- J. Phys. Chem. A 101, 9118–9124.
- Pantos, E., Philis, J., Bolovinos, A., 1978. The extinction coefficient of benzene vapour in the region 4.6 eV to 3.6 eV. J. Mol. Spectrosc. 72, 36–43.
- Parkes, D., Paul, D., Quinn, C., Robson, R., 1973. Ultraviolet-absorption by alkylperoxy radicals and their mutual reactions. Chem. Phys. Lett. 23 (3), 425–429.
- Parkes, D., Quinn, C., 1976. Study of the spectra and recombination kinetics of alkyl radicals by molecular modulation spectrometry. Part 2. - The recombination of ethyl, isopropyl and t-butyl radicals at room temperature and t-butyl radicals between 250 and 450 K. J. Chem. Soc. Farad. T. 1 72, 1952–1971.
- Parkinson, W., Rufus, J., Yoshino, K., 2003. Absolute absorption cross section measurements of CO<sub>2</sub> in the wavelength region 163-2000 nm and the temperature dependence. Chem. Phys. 290, 251–256.
- Parkinson, W., Yoshino, K., 2003. Absorption cross-section measurements of water in the wavelength region 181-199 nm. Chem. Phys. Lett. 294, 31–35.
- Rabalais, J., McDonald, J., Scherr, V., McGlynn, S., 1971. Electronic spectroscopy of isotronic molecules. II. Linear triatomic groupings containing sixteen valence electrons. Chem. Rev. 71 (1), 73–108.
- Rebbert, R., Ausloos, P., 1971. Ionization quantum yields and absorption coefficients of selected compounds at 58.4 and 73.6-74.4 nm. J. Res. Nbs. A Phys. Ch. 75, 481–485.
- Rennie, E., Johnson, C., Parker, J., Holland, D., Shaw, D., Hayes, M., 1998. A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Chem. Phys. 229 (1), 107–123.
- Samson, J., Watanabe, K., Marmo, F., 1962. Absorption and photoionization coefficients of propylene and butene-1 in vacuum ultraviolet. J. Chem. Phys. 36 (3), 783–786.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Moortgat, G., Wine, P., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., Huie, R., Orkin, V., 2006. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 15. JPL Publication 06-22, 1–522.
- Schürgers, M., Welge, K., 1968. Absorptionskoeffizient von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zwischen 1200 und 2000 Å. Zeit. Naturforsch. 23a, 1508–1510.
- Schoen, R., 1962. Absorption, ionization, and ion-fragmentation cross sections of hydrocarbon vapors under vacuum-ultraviolet radiation. J. Chem. Phys. 37, 2032–2040.
- Seki, K., Okabe, H., 1992. Photodissociation of methylacetylene at 193 nm. J. Phys. Chem. 96 (8), 3345–3349.
- Seki, K., Okabe, H., 1993. Photochemistry of acetylene at 193.3 nm. J. Phys. Chem. 97 (20), 5284–5290.

- Shemansky, D., 1972. CO—2 extinction coefficient 1700 - 3000 Å. *J. Chem. Phys.* 56, 1582–1587.
- Shindo, F., Bénilan, Y., Guillemin, J., Chaquin, P., Jolly, A., Raulin, F., 2003. Ultraviolet and infrared spectrum of C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> revisited and vapor pressure curve in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (1), 9–17.
- Smith, N., Bénilan, Y., Bruston, P., 1998. The temperature dependent absorption cross sections of C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> at mid ultraviolet wavelengths. *Planet. Space Sci.* 46 (9-10), 1215–1220.
- Smith, P., Yoshino, K., Parkinson, W., Ito, K., Stark, G., 1991. High-resolution, VUV (147-201 nm) photoabsorption cross-sections for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 195 K and 295 K. *J. Geophys. Res. - Planets* 96 (E2), 17529–17533.
- Stief, L., Payne, W., Klemm, R., 1975. Flash photolysis-resonance fluorescence study of formation of O(<sup>1</sup>D) in photolysis of water and reaction of O(<sup>1</sup>D) with H<sub>2</sub>, Ar, and He. *J. Chem. Phys.* 62 (10), 4000–4008.
- Sun, H., Weissler, G., 1955. Absorption cross sections of methane and ammonia in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.* 23, 1160–1164.
- Sun, W., Yokoyama, K., Robinson, J., Suits, A., Neumark, D., 1999. Discrimination of product isomers in the photodissociation of propyne and allene at 193 nm. *J. Chem. Phys.* 110 (9), 4363–4368.
- Suto, M., Lee, L., 1985. Photoabsorption cross section of CH<sub>3</sub>CN - Photodissociation rates by solar flux and interstellar radiation. *J. Geophys. Res. - Planets* 90 (D7), 13037–13040.
- Tan, K., Brion, C., van der Leeuw, P., van der Wiel, M., 1978. Absolute oscillator-strengths (10-60 eV) for photoabsorption, photoionization and fragmentation of H<sub>2</sub>O. *Chem. Phys.* 29, 299–309.
- Thompson, B., Harteck, P., Reeves, R. J., 1963. Ultraviolet absorption coefficients of CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> between 1850 and 4000 Å. *J. Geophys. Res.* 68, 6431–6436.
- van Dishoeck, E., Dalgarno, A., 1984. The dissociation of OH and OD in comets by solar radiation. *Icarus* 59 (3), 305–313.
- Vatsa, R., Volpp, H.-R., 2001. Absorption cross sections for some atmospherically important molecules at the H atom Lyman-α wavelength (121.567 nm). *Chem. Phys. Lett.* 340, 289–295.
- Vattulainen, J., Wallenius, L., Stenberg, J., Hernberg, R., Linna, V., 1997. Experimental determination of SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> UV absorption cross sections at elevated temperatures and pressures. *Appl. Spectrosc.* 57, 1311–1315.
- Walker, W., Weissler, G., 1955. Preliminary data on photoionization efficiencies and cross sections in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 23, 1547–1548.
- Wang, J., Liu, K., Min, Z., Su, H., Bersohn, R., Preses, J., Larese, J., 2000. Vacuum ultraviolet

- photochemistry of CH<sub>4</sub> and isotopomers. II. Product channel fields and absorption spectra. *J. Chem. Phys.* 113 (10), 4146–4152.
- Watanabe, K., Inn, E., Zelikoff, M., 1952. Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.* 20, 1969–1970.
- Watanabe, K., Zelikoff, M., 1953. Absorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.* 43, 753–755.
- Watanabe, K., Zelikoff, M., Inn, E., 1953. Rapp. tech. 53-23, Air Force Cambridge Research Center.
- Wilkinson, P., Johnston, H., 1950. The absorption spectra of methane, carbon dioxide, water vapor, and ethylene in the vacuum ultraviolet,. *J. Chem. Phys.* 18, 190–193.
- Wilson, E., Atreya, S., 2003. Chemical sources of haze formation in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (14-15), 1017–1033.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2001. Measurements of temperature-dependent absorption cross sections of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in the VUV-UV region. *J. Geophys. Res. - Planets* 106 (E4), 7629–7636.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region : Ethylene. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E7), E07S15.
- Wu, C., Chien, T., Liu, G., Judge, D., Caldwell, J., 1989. Photoabsorption and direct dissociation cross-sections of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in the 1530-1930 Å region - A temperature-dependent study. *J. Chem. Phys.* 91 (1), 272–280.
- Yoshino, K., Esmond, J., Parkinson, W., Ito, K., Matsui, T., 1996a. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm. *Chem. Phys.* 211 (1-3), 387–391.
- Yoshino, K., Esmond, J., Sun, Y., Parkinson, W., Ito, K., Matsui, T., 1996b. Absorption cross section measurements of carbon dioxide in the wavelength region 118.7-175.5 nm and the temperature dependence. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 55 (1), 53–60.
- Zelikoff, M., Watanabe, K., 1953. Absorption coefficient of ethylene in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.* 43 (9), 756–759.
- Zetzsch, C., 1989. UV absorption cross section of sulfur hexafluoride and acetonitrile. Dans : Bojkov, R., Fabian, P. (Éds.), *Ozone in the atmosphere*, Proceedings of the 1988 Quadrennial Ozone Symposium and Tropospheric Ozone Workshop. A. Deepak publishing, pp. 685–689, held 4-13 August, 1988 in Göttingen, Federal Republic of Germany.

## Annexe D

# Liste des réactions

Cette annexe donne les constantes de réactions utilisées dans notre modèle photochimique en fonction de la température  $T$ . Les réactions à deux corps sont exprimées en molécules  $\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$  et les réactions à trois corps en  $\text{cm}^6\text{molécule}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Ces dernières sont de la forme  $A + B + M \longrightarrow C + M$ , où  $M$  est un composé quelconque. La constante de réaction s'obtient à partir des constantes de vitesse déterminées dans les gammes de haute et basse pression,  $k_\infty$  et  $k_0$  respectivement, par la relation :

$$k(T) = \frac{k_\infty k_0 [M]}{k_\infty + k_0 [M]} \quad (\text{D.1})$$

où  $[M]$  est la concentration totale en composé  $M$ , assimilé à l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  dans l'atmosphère de Titan dont c'est le composé majoritaire.

Un très petit nombre de ces réactions à trois corps présentent un seul taux de réaction au lieu des constantes de réactions dans les gammes de haute et basse pression. Ceci est dû à la méconnaissance de certaines constantes, pour lesquelles aucune estimation expérimentale n'est disponible. Certaines de ces constantes ne sont en outre connues qu'à température ambiante, ou pour un tiers-corps  $M$  différent de  $\text{N}_2$ , d'où la nécessité de les extrapoler aux conditions représentatives de l'atmosphère de Titan.

Afin de d'évaluer l'imprécision attachée à une telle démarche, nous présentons également notre propre évaluation de leur facteur d'incertitude à température ambiante  $F_i(300\text{ K})$  et de leur coefficient d'extrapolation d'incertitudes à basse température  $g^1$ .

---

<sup>1</sup>Les paramètres  $F_i(300\text{ K}) = 2.00$   $g = 100$  sont marqués d'un astérisque \* lorsque leur valeur a bien été déterminée d'après notre revue des incertitudes photochimiques et non pas suite aux inévitables estimations que nous avons du faire sur l'ensemble du schéma chimique (cf. section 4.3.2).

## D.1 Chimie des composés carbonés

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R1 $\text{H} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2$	$1.5 \times 10^{-29} \text{ T}^{-1.3}$	1.70	100*	Tsang et Hampson [1986]
R2 $\text{H} + \text{CH} \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$1.31 \times 10^{-10} \text{ e}^{-80/\text{T}}$	10.00	100*	Harding <i>et al.</i> [1993]
R3 $\text{H} + {}^1\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$2.71 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R4 $\text{H} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$3.54 \times 10^{-11} \text{ T}^{0.32}$	10.00*	600	Fulle et Hippler [1997]
R5 $\text{H} + {}^3\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3$	$k_0 = 3.1 \times 10^{-30} \text{ e}^{457/\text{T}}$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$	2.00	100	Gladstone [1996]
R6 $\text{H} + \text{CH}_3 \longrightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ e}^{-7600/\text{T}}$	10.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R7 $\text{H} + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_4$	$k_0 = 6.33 \times 10^{-21} \text{ T}^{-2.98} \text{ e}^{-635/\text{T}}$ $k_\infty = 3.5 \times 10^{-10}$	2.60	400	Forst <i>et al.</i> [1991]
R8 $\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2.18 \times 10^{-20} \text{ T}^3 \text{ e}^{-4045/\text{T}}$	1.58	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R9 $\text{H} + \text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_2$	$k_0 = 1.26 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3.1} \text{ e}^{-721/\text{T}}$ $k_\infty = 3.0 \times 10^{-10}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R10 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ e}^{-11200/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R11 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_3$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 1.4 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1300/\text{T}}$	3.16	100*	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R12 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$7.6 \times 10^{-11}$	4.00	100*	Monks <i>et al.</i> [1995]
R13 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_4$	$k_0 = 5.76 \times 10^{-24} \text{ T}^{-1.3}$ $k_\infty = 8.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Monks <i>et al.</i> [1995]
R14 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_5$	$k_0 = 7.69 \times 10^{-30} \text{ e}^{-383/\text{T}}$ $k_\infty = 6.6 \times 10^{-15} \text{ T}^{1.28} \text{ e}^{-650/\text{T}}$	2.40	150	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R15 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$1.25 \times 10^{-10}$	2.20	100*	Sillescu <i>et al.</i> [1993]
R16 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R17 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_6$	$k_0 = 5.5 \times 10^{-23} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1040/\text{T}}$ $k_\infty = 1.66 \times 10^{-10}$	2.00	100	Teng et Jones [1972]
R18 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2.35 \times 10^{-15} \text{ T}^{1.5} \text{ e}^{-3725/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R19 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_3$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-26}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Laufer <i>et al.</i> [1983]
R20 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-26}$ $k_\infty = 2.5 \times 10^{-10}$	2.00	100	Homann et Wellmann [1983]
R21 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-26}$ $k_\infty = 2.5 \times 10^{-10}$	2.00	100	Laufer <i>et al.</i> [1983]
R22 $\text{H} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_0 = 8.0 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1225/\text{T}}$ $k_\infty = 9.7 \times 10^{-13} \text{ e}^{-1550/\text{T}}$	2.00	100	Atkinson et Hudgens [1999]
R23 $\text{H} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_5$	$k_0 = 8.0 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1225/\text{T}}$ $k_\infty = 6.0 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1233/\text{T}}$	2.00	100	Wagner et Zellner [1972a]
R24 $\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$1.29 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1156/\text{T}}$	2.00	100	Whytock <i>et al.</i> [1976]
R25 $\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_0 = 8.0 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1225/\text{T}}$ $k_\infty = 9.7 \times 10^{-13} \text{ e}^{-1550/\text{T}}$	2.00	100	Alexetrov <i>et al.</i> [1980]
R26 $\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_5$	$k_0 = 8.0 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1225/\text{T}}$ $k_\infty = 6.6 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1360/\text{T}}$	2.00	100	Wagner et Zellner [1972b]
R27 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	$6.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Whytock <i>et al.</i> [1976]
R28 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$3.3 \times 10^{-10}$	3.00	100*	Estimé à partir de R34
R29 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100*	Tsang [1991]
R30 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_6$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-24}$ $k_\infty = 2.84 \times 10^{-10}$	2.00	100	Tsang [1991]
R31 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-655/\text{T}}$	2.00*	100	Hanning-Lee et Pilling [1992]
R32 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2.87 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.5} \text{ e}^{-1254/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R33 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_7$	$k_0 = 1.5 \times 10^{-29}$ $k_\infty = 3.7 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1040/\text{T}}$	2.00	100	Laufer <i>et al.</i> [1983]
R34 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$6.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	2.00*
R35 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	2.00*	100	Tsang [1988]
R36 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_8$	$k_0 = 5.5 \times 10^{-23} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{-1040/\text{T}}$ $k_\infty = 2.49 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R17( $k_0$ )
R37 $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	$2.2 \times 10^{-18} \text{ T}^{2.54} \text{ e}^{-3400/\text{T}}$	2.00*	100*	Munk <i>et al.</i> [1986]
R38 $\text{H} + \text{C}_4\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_2$	$k_0 = 1.26 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3.1} \text{ e}^{-721/\text{T}}$ $k_\infty = 3.0 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R9( $k_0$ )
R39 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_3$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R9( $k_\infty$ )

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
	$k_{\infty} = 1.39 \times 10^{-10} \text{ e}^{-1184/T}$	2.00	100	Nava <i>et al.</i> [1986]
R40 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.3 \times 10^{-12}$	2.00	100	Schwanebeck et Warnatz [1975]
R41 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-11}$	2.00	100	Schwanebeck et Warnatz [1975]
R42 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_4$	$k_0 = 5.76 \times 10^{-24} \text{ T}^{-1.3}$ $k_{\infty} = 8.56 \times 10^{-10} \text{ e}^{-405/T}$	2.00	100	Estimé à partir de R13( $k_0$ ) Duran <i>et al.</i> [1988]
R43 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_5$	$k_0 = 8.76 \times 10^{-08} \text{ T}^{-7.03} \text{ e}^{-1390/T}$ $k_{\infty} = 3.3 \times 10^{-12}$	2.00	100	Schwanebeck et Warnatz [1975]
R44 $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.05 \times 10^{-13} \text{ T}^{0.7} \text{ e}^{-3019/T}$	2.00	100	Weissman et Benson [1988]
R45 $\text{H} + \text{C}_6\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_2$	$k_0 = 1.26 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3.1} \text{ e}^{-721/T}$ $k_{\infty} = 3.0 \times 10^{-10}$	2.00	100	Kiefer et von Drasek [1990]
R46 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_5$	$k_0 = 1.96 \times 10^{+33} \text{ T}^{-18.35} \text{ e}^{-6694/T}$ $k_{\infty} = 1.06 \times 10^{-14} \text{ T}^{1.11} \text{ e}^{-705/T}$	2.00	100	Wang et Frenklach [1994]
R47 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_6$	$k_0 = 1.82 \times 10^{+28} \text{ T}^{-16.3} \text{ e}^{-3526/T}$ $k_{\infty} = 1.66 \times 10^{-10}$	2.00	100	Wang et Frenklach [1997]
R48 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	$4.15 \times 10^{-10} \text{ e}^{-8052/T}$	2.00	100	Wang et Frenklach [1997]
R49 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_7$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/T}$ $k_{\infty} = 5.27 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1605/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Mebel <i>et al.</i> [1997]
R50 $\text{C} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} 3\text{CH}_2$	$k_0 = 7.0 \times 10^{-32}$ $k_{\infty} = 2.06 \times 10^{-11} \text{ e}^{-55.4/T}$	1.30	100*	Husain <i>et al.</i> [1975] Harding <i>et al.</i> [1993]
R51 $\text{C} + \text{C} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2$	$k_0 = 4.87 \times 10^{-27} \text{ T}^{-1.6}$ $k_{\infty} = 2.16 \times 10^{-11}$	2.00	100	Slack <i>et al.</i> [1976] Martinotti <i>et al.</i> [1968]
R53 $\text{C} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$2.0 \times 10^{-15}$	3.00	100	Husain <i>et al.</i> [1971] - Upper limit
R54 $\text{C} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2$	$4.6 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.08}$	2.00*	50	Chastaing <i>et al.</i> [1999]
R55 $\text{C} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$4.6 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.07}$	1.80	50	Chastaing <i>et al.</i> [1999]
R56 $\text{C} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$8.0 \times 10^{-10}$	2.20	100*	Husain <i>et al.</i> [1997]
R57 $\text{C} + \text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.1 \times 10^{-09}$	1.20	100*	Husain <i>et al.</i> [1997]
R58 $\text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow 3\text{CH}_2 + \text{H}$	$3.1 \times 10^{-10} \text{ e}^{-1650/T}$	5.00	50	Brownsword <i>et al.</i> [1997]
R52 $\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3$	$k_0 = 4.7 \times 10^{-26} \text{ T}^{-1.6}$ $k_{\infty} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.08}$	2.00	100	Brownsword <i>et al.</i> [1997]
R59 $\text{CH} + \text{CH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	$1.99 \times 10^{-10}$	2.00	100	Braun <i>et al.</i> [1967]
R60 $\text{CH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$3.96 \times 10^{-08} \text{ T}^{-1.04} \text{ e}^{-36.1/T}$	3.00	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R61 $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	$1.59 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.23} \text{ e}^{-16/T}$	2.40	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R62 $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$3.87 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.546} \text{ e}^{-29.6/T}$	2.70	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R63 $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}$	$3.87 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.546} \text{ e}^{-29.6/T}$	2.70	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R64 $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$1.9 \times 10^{-08} \text{ T}^{-0.859} \text{ e}^{-53.2/T}$	6.00	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R65 $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$1.9 \times 10^{-08} \text{ T}^{-0.859} \text{ e}^{-53.2/T}$	2.50	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R66 $\text{CH} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5$	$4.6 \times 10^{-10}$	1.50	100*	Butler <i>et al.</i> [1991]
R67 $\text{CH} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$3.87 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.546} \text{ e}^{-29.6/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R62
R68 $\text{CH} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}$	$1.9 \times 10^{-10} \text{ e}^{240/T}$	10.00*	100*	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R69 $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_2 + \text{H}$	$1.59 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.23} \text{ e}^{-16/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R61
R70 $\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}$	$8.78 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.529} \text{ e}^{-33.5/T}$	2.00	50	Canosa <i>et al.</i> [1997]
R71 $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.26 \times 10^{-11}$	2.00	100	Braun <i>et al.</i> [1970]
R72 $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-10}$	1.26	100*	Tsang et Hampson [1986]
R73 $^1\text{CH}_2 + ^1\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R74 $^1\text{CH}_2 + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R75 $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R76 $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	$1.2 \times 10^{-11}$	2.00	100	Böhlend <i>et al.</i> [1985b]
R77 $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$5.9 \times 10^{-11}$	1.50	100*	Böhlend <i>et al.</i> [1985b]
R78 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100*	Tsang et Hampson [1986]
R79 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8.14 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R80 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	4.00	100*	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R81 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R82 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$9.62 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R83 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R84 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.3 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R85 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$1.5 \times 10^{-10}$	1.60	100*	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R86 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$1.5 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R87 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R88 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$3.6 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]



Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R89 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1.9 \times 10^{-10}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R90 $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R80
R91 $^1\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R80
R92 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$3.33 \times 10^{-10}$	2.50	100	Tsang [1991]
R93 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	$6.7 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R94 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$8.7 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1991]
R95 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$8.1 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang [1991]
R96 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1988]
R97 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1988]
R98 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.6 \times 10^{-10}$	2.00	100	Tsang [1988]
R99 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R78
R100 $^1\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R81
R101 $^1\text{CH}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{N}_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R102 $^3\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$5.0 \times 10^{-15}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986] - Upper limit
R103 $^3\text{CH}_2 + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1.8 \times 10^{-10} \text{ e}^{-400/T}$	3.16	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R104 $^3\text{CH}_2 + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5.3 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R105 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$7.0 \times 10^{-11}$	3.16	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R106 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$7.13 \times 10^{-12} \text{ e}^{-5052/T}$	3.00	100	Böhland <i>et al.</i> [1985a] - Upper limit
R107 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R108 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5.0 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3332/T}$	2.00	100	Böhland <i>et al.</i> [1988]
R109 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3332/T}$	2.00	100	Böhland <i>et al.</i> [1988]
R110 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$2.0 \times 10^{-11} \text{ e}^{-3330/T}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R111 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$5.8 \times 10^{-12}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R112 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R113 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$5.31 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2658/T}$	2.00*	100*	Kraus <i>et al.</i> [1993]
R114 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R115 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1.07 \times 10^{-11} \text{ e}^{-3981/T}$	2.00	100	Böhland <i>et al.</i> [1985a]
R116 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$8.13 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3332/T}$	2.00	100	Böhland <i>et al.</i> [1985a]
R117 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$5.0 \times 10^{-11}$	2.50	100	Tsang [1991]
R118 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.6 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang [1991]
R119 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$2.7 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2660/T}$	3.00	100	Tsang [1991]
R120 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$2.71 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2664/T}$	5.00	100	Tsang [1991]
R121 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1988]
R122 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1988]
R123 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$	$1.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.65} \text{ e}^{-3600/T}$	10.00*	100	Tsang [1988]
R124 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$8.14 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3332/T}$	2.40	100	Böhland <i>et al.</i> [1985a]
R125 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R107
R126 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H} + \text{CH}_3$	$2.16 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2165/T}$	1.25	100	Böhland <i>et al.</i> [1988]
R127 $^3\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R112
R128 $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{CH}_4$	$1.14 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.74} \text{ e}^{-4740/T}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R129 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$8.28 \times 10^{-12} \text{ T}^{0.1} \text{ e}^{-5335/T}$	2.00	100	Stewart <i>et al.</i> [1989]
R130 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/T}$ $k_\infty = 3.8 \times 10^{-9} \text{ T}^{-0.69} \text{ e}^{-88/T}$	1.70 4.10	100* 100*	Wang <i>et al.</i> [2003]
R131 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$4.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R132 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_5$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ T}^{-30} \text{ e}^{-740/T}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3903/T}$	10.00 3.16	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Baulch <i>et al.</i> [1992]
R133 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.20	400	Laufer <i>et al.</i> [2004]
R134 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}$	$3.42 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.285}$	1.20	100*	Stoliarov <i>et al.</i> [2000]
R135 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/T}$ $k_\infty = 3.51 \times 10^{-12} \text{ T}^{0.417} \text{ e}^{161/T}$	10.00 2.20	100 100*	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Stoliarov <i>et al.</i> [2002]
R136 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$1.1 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.7} \text{ e}^{-4780/T}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R137 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_7$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/T}$ $k_\infty = 3.5 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3700/T}$	10.00 2.00*	100 100	Estimé à partir de R14( $k_0$ ) Baulch <i>et al.</i> [1992]
R138 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$1.9 \times 10^{-12}$	2.51	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R139 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_3\text{H}_8$	$k_0 = 8.0 \times 10^{+19} \text{ T}^{-16.1} \text{ e}^{-1904/T}$ $k_\infty = 5.6 \times 10^{-11}$	5.00 2.00*	100 100	Laufer <i>et al.</i> [1983] Baulch <i>et al.</i> [1994]
R140 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$2.5 \times 10^{-31} \text{ T}^6 \text{ e}^{-3043/T}$	1.58	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R141 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
	$k_{\infty} = 1.5 \times 10^{-10}$	2.00	100	Fahr <i>et al.</i> [1999]
R142 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}$	$8.32 \times 10^{-13} \text{ e}^{-4428/T}$	2.00	100	Kerr et Parsonage <i>et al.</i> [1972]
R143 $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.32 \times 10^{-13} \text{ e}^{-4076/T}$	2.00	100	Kerr et Parsonage <i>et al.</i> [1972]
R144 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$	$2.5 \times 10^{-12} \text{ T}^{-0.32} \text{ e}^{66/T}$	3.00	100	Tsang [1991]
R145 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_4$	$2.5 \times 10^{-12} \text{ T}^{-0.32} \text{ e}^{66/T}$	3.00	100	Tsang [1991]
R146 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_8$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/T}$ $k_{\infty} = 1.69 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.32} \text{ e}^{66/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
R147 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$2.32 \times 10^{-13} \text{ e}^{-4390/T}$	1.40	600	Kinsman <i>et al.</i> [1994]
R148 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_9$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/T}$ $k_{\infty} = 1.34 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3330/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R14( $k_0$ )
R149 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$1.9 \times 10^{-11} \text{ T}^{-0.32}$	1.70	100	Tsang [1988]
R150 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_{10}$	$k_0 = 9.67 \times 10^{+28} \text{ T}^{-18.5} \text{ e}^{-2311/T}$ $k_{\infty} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.32}$	2.00	100	Laufer <i>et al.</i> [1983]
R151 $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$1.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.65} \text{ e}^{-3600/T}$	1.50	100	Tsang [1988]
R152 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{H}$	$4.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R131
R153 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_5$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/T}$ $k_{\infty} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3903/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
R154 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R133
R155 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}$	$3.42 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.285}$	10.00	100	Estimé à partir de R134
R156 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/T}$ $k_{\infty} = 3.51 \times 10^{-12} \text{ T}^{0.417} \text{ e}^{161/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
R157 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$6.61 \times 10^{-13} \text{ e}^{-2502/T}$	2.00	100	Scherzer <i>et al.</i> [1985]
R158 $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R133
R159 $\text{C}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$1.77 \times 10^{-10} \text{ e}^{-1469/T}$	2.00	100	Pitts <i>et al.</i> [1982]
R160 $\text{C}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3$	$5.05 \times 10^{-11} \text{ e}^{-297/T}$	2.00	100	Pitts <i>et al.</i> [1982]
R161 $\text{C}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{SOOT}$	$5.2 \times 10^{-10}$	2.00	100	Reisler <i>et al.</i> [1980]
R162 $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-998/T}$	2.00*	80	Opansky et Leone [1996b]
R163 $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-491/T}$	1.50	80	Opansky et Leone [1996a]
R164 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R165 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	1.50	100*	Chastaing <i>et al.</i> [1998]
R166 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R167 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R168 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$7.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{134/T}$	1.30	130	Opansky et Leone [1996b]
R169 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R170 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R171 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	$5.1 \times 10^{-11} \text{ e}^{-76/T}$	1.30	50	Murphy <i>et al.</i> [2003]
R172 $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-9} \text{ T}^{-0.3}$	1.20	30	Carty <i>et al.</i> [2001]
R173 $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4 + \text{H}$	$1.95 \times 10^{-9} \text{ T}^{-0.4}$	1.10	60	Carty <i>et al.</i> [2001]
R174 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1991]
R175 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$2.0 \times 10^{-11}$	2.50	100	Tsang [1991]
R176 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}$	$2.0 \times 10^{-11}$	2.50	100	Tsang [1991]
R177 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{H}$	$2.4 \times 10^{-10}$	1.50	80	Vakhtin <i>et al.</i> [2001a]
R178 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_3$	$2.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1988]
R179 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	$1.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1988]
R180 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_2$	$9.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{-71/T}$	1.20	250	Murphy <i>et al.</i> [2003]
R181 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R164
R182 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R183 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R166
R184 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R167
R185 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}$	$2.6 \times 10^{-10}$	1.30	50	Vakhtin <i>et al.</i> [2001a]
R186 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.23 \times 10^{-10}$	1.10	100*	Murphy <i>et al.</i> [2003]
R187 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R188 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{SOOT}$	$8.3 \times 10^{-11}$	2.00	100	Wang et Frenklach [1994]
R189 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_8\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R190 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$3.01 \times 10^{-20}$	12.00	100*	Fahr <i>et al.</i> [1995]
R191 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$2.4 \times 10^{-24} \text{ T}^{4.02} \text{ e}^{-2754/T}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R192 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$3.31 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2516/T}$	2.00	100	Fahr et Stein [1988]
R193 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_5$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
	$k_{\infty} = 4.17 \times 10^{-19} \text{ T}^{1.9} \text{ e}^{-1058/\text{T}}$	2.00	100	Weissman et Benson [1988]
R194 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.4 \times 10^{-11}$	2.00*	300	Fahr <i>et al.</i> [1991]
R195 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 1.2 \times 10^{-10}$	2.00	100	Fahr <i>et al.</i> [1991]
R196 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$8.3 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3676/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R197 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.8 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R198 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$9.8 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R199 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_8$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 2.5 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R200 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$9.98 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-5285/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R201 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{H}$	$3.31 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2516/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R192
R202 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{H}$	$3.31 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2516/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R192
R203 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$2.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1991]
R204 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1991]
R205 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$4.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1991]
R206 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{H} + \text{H}$	$8.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang [1991]
R207 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.68 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.5} \text{ e}^{-2356/\text{T}}$	10.00*	100	Tsang [1991]
R208 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2520/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R209 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3240/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R210 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1988]
R211 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1988]
R212 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_{10}$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 1.6 \times 10^{-11}$	2.50	100	Tsang [1988]
R213 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.3} \text{ e}^{-5285/\text{T}}$	10.00*	100	Tsang [1988]
R214 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R166
R215 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R167
R216 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}$	$2.4 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R192
R217 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.4 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R194
R218 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	$4.77 \times 10^{-10} \text{ e}^{-411/\text{T}}$	2.00	100	Duran <i>et al.</i> [1988]
R219 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	$3.05 \times 10^{-37} \text{ T}^{7.07} \text{ e}^{1823/\text{T}}$	2.00	100	Westmorelet <i>et al.</i> [1989]
R220 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	$5.11 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.6} \text{ e}^{-4253/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R221 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$1.43 \times 10^{-25} \text{ T}^{4.14} \text{ e}^{-6322/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R222 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}$	$4.5 \times 10^{-13} \text{ e}^{-11800/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R223 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_7$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 5.6 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3520/\text{T}}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R224 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{3.13} \text{ e}^{-9063/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R225 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_9$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R14( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 1.8 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3670/\text{T}}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R226 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.4 \times 10^{-12}$	2.51	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R227 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{H}_{10}$	$k_0 = 6.59 \times 10^{-06} \text{ T}^{-6.39} \text{ e}^{-301/\text{T}}$	2.00	100*	Laufer <i>et al.</i> [1983]
	$k_{\infty} = 1.26 \times 10^{-11} \text{ e}^{-96/\text{T}}$	2.20	100	Teng et Jones [1972]
R228 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_9$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 5.6 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3520/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R223( $k_{\infty}$ )
R229 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_9$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 5.6 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3520/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R223( $k_{\infty}$ )
R230 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$1.6 \times 10^{-12} \text{ e}^{66/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R231 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.3 \times 10^{-12} \text{ e}^{66/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R232 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_{10}$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R130( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 3.33 \times 10^{-13} \text{ e}^{66/\text{T}}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R233 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6$	$3.7 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.5} \text{ e}^{-3340/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R234 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_{11}$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R14( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 1.7 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3625/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R235 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.9 \times 10^{-12}$	1.40	100	Tsang [1988]
R236 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	$2.4 \times 10^{-12}$	1.40	100	Tsang [1988]
R237 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_{12}$	$k_0 = 9.67 \times 10^{+28} \text{ T}^{-18.5} \text{ e}^{-2311/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R150( $k_0$ )
	$k_{\infty} = 3.3 \times 10^{-11}$	1.30	100	Tsang [1988]
R238 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6$	$1.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.65} \text{ e}^{-4600/\text{T}}$	2.50	100	Tsang [1988]
R239 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R169
R240 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R170

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R241 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_7$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.6 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3520/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R223( $k_\infty$ )
R242 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.8 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R197
R243 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$9.8 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R198
R244 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_8$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 2.5 \times 10^{-11}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Estimé à partir de R199( $k_\infty$ )
R245 $\text{C}_3\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-491/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R163
R246 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R72
R247 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3$	$5.9 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R77
R248 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R80
R249 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R83
R250 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R85
R251 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.5 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R86
R252 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.9 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R89
R253 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_3$	$8.7 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R94
R254 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.6 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R98
R255 $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_3 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R80
R256 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$1.8 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.38} \text{ e}^{-9557/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R268
R257 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}$	$1.8 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.38} \text{ e}^{-9557/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R268
R258 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3$	$6.6 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.4} \text{ e}^{-11670/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R269
R259 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3$	$6.6 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.4} \text{ e}^{-11670/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R269
R260 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_5$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R261 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ e}^{-5776/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R271
R262 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R272
R263 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R272
R264 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 3.8 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.69} \text{ e}^{-88/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Estimé à partir de R130( $k_\infty$ )
R265 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ e}^{-5776/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R277
R266 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R281
R267 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R281
R268 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_7\text{H}_5$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R269 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$1.8 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.38} \text{ e}^{-9557/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1991]
R270 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$6.6 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.4} \text{ e}^{-11670/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R271 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_7$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Tsang [1991]
R272 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ e}^{-5776/\text{T}}$	10.00*	100	Tsang [1991]
R273 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1991]
R274 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_9$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R275 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_9$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R276 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$1.4 \times 10^{-13} \text{ e}^{132/\text{T}}$	2.50	100	Tsang [1991]
R277 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{10}$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 1.7 \times 10^{-11} \text{ e}^{132/\text{T}}$	10.00 2.00*	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Baulch <i>et al.</i> [1994]
R278 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ e}^{-5776/\text{T}}$	10.00*	100	Tsang [1991]
R279 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	$2.4 \times 10^{-12} \text{ e}^{66/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R280 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{66/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R281 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{12}$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 3.4 \times 10^{-11} \text{ e}^{66/\text{T}}$	10.00 2.00*	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Tsang [1991]
R282 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7$	$3.9 \times 10^{-22} \text{ T}^{3.3} \text{ e}^{-9986/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1991]
R283 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R2135
R284 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_7\text{H}_7$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R285 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$2.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R203
R286 $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	$8.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R204
R287 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.84} \text{ e}^{-4600/\text{T}}$	1.50	100	Tsang [1988]
R288 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3$	$4.0 \times 10^{-26} \text{ T}^{4.02} \text{ e}^{-5473/\text{T}}$	2.00	100	Tsang [1988]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R289 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4531/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1988]
R290 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{3.13} \text{ e}^{-9063/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R224
R291 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_5\text{H}_{11}$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/\text{T}}$ $k_\infty = 7.5 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3470/\text{T}}$	10.00 2.00	100 100	Estimé à partir de R14( $k_0$ ) Baulch <i>et al.</i> [1994]
R292 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5$	$4.2 \times 10^{-25} \text{ T}^{3.82} \text{ e}^{-4550/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1988]
R293 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{11}$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4531/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R288
R294 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{11}$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4531/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R288
R295 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5$	$3.7 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.5} \text{ e}^{-3340/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1991]
R296 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{13}$	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} \text{ e}^{-562/\text{T}}$ $k_\infty = 7.5 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3470/\text{T}}$	10.00 2.00	100 100	Estimé à partir de R14( $k_0$ ) Baulch <i>et al.</i> [1994]
R297 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$	$2.8 \times 10^{-12}$	1.50	100	Tsang [1988]
R298 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_{14}$	$k_0 = 6.59 \times 10^{-06} \text{ T}^{-6.39} \text{ e}^{-301/\text{T}}$ $k_\infty = 1.7 \times 10^{-11}$	10.00 1.50	100 100	Estimé à partir de R227( $k_0$ ) Tsang [1988]
R299 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_3$	$2.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R178
R300 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	$1.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R179
R301 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_7\text{H}_9$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$ $k_\infty = 5.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3500/\text{T}}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R11( $k_0$ ) Estimé à partir de R270( $k_\infty$ )
R302 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	$2.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R210
R303 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	$2.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R211
R304 $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_4\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_7\text{H}_{10}$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 1.6 \times 10^{-11}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Estimé à partir de R212( $k_\infty$ )
R305 $\text{C}_4\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-998/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R162
R306 $\text{C}_4\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-491/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R163
R307 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R308 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}$	$7.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{134/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R168
R309 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$5.1 \times 10^{-11} \text{ e}^{-76/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R171
R310 $\text{C}_4\text{H} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_4 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R311 $\text{C}_4\text{H} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_4 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R312 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$2.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R175
R313 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_5$	$2.4 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R177
R314 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$	$9.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{-71/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R180
R315 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_8\text{H} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R164
R316 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R317 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R166
R318 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_3 + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R167
R319 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_6\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R320 $\text{C}_4\text{H} + \text{C}_8\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R321 $\text{C}_4\text{H}_2^* \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2$	$10\text{s}^{-1}$	10.00	100	Vuitton <i>et al.</i> [2003]
R322 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.4 \times 10^{-15}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R323 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$1.4 \times 10^{-15}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R324 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2$	$1.75 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R325 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1.75 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R326 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	$9.8 \times 10^{-14}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R327 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2$	$3.69 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R328 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_4 + \text{H}_2$	$1.59 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R329 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{CH}_3 + \text{H}$	$2.31 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R330 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.46 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R331 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	$8.68 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R332 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_6 + \text{H}_2$	$1.63 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R333 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}_3 + \text{H}$	$3.76 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R334 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.29 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R335 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3$	$4.9 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R336 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$2.57 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R337 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2 + \text{H}_2$	$2.57 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R338 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8.17 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R339 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_3 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-12}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R340 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8.8 \times 10^{-13}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R341 $\text{C}_4\text{H}_2^* + \text{N}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{N}_2$	$1.4 \times 10^{-15}$	3.00	100	Zwier et Allen [1996]
R342 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R72
R343 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$5.9 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R77
R344 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_5$	$k_0 = 1.3 \times 10^{+10} \text{ T}^{-12.77} \text{ e}^{-5888/\text{T}}$ $k_\infty = 2.8 \times 10^{-17} \text{ T}^{0.47} \text{ e}^{-3020/\text{T}}$	2.00 2.00	100 100	Wang et Frenklach [1994]
R345 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R85
R346 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.9 \times 10^{-10}$	10.00	100	Estimé à partir de R89
R347 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_6 + \text{H}$	$3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
R348 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_6 + \text{H}$	$3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
R349 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	$8.7 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R94
R350 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2520/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R208
R351 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3240/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R209
R352 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_7$	$1.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.3} \text{ e}^{-5285/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R213
R353 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_4 + \text{H}$	$9.62 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R80
R354 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_2$	$2.4 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R194
R355 $\text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_8\text{H}_6$	$k_0 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ T}^{-3.75} \text{ e}^{-494/\text{T}}$ $k_\infty = 1.2 \times 10^{-10}$	10.00 10.00	100 100	Estimé à partir de R130( $k_0$ ) Estimé à partir de R195( $k_\infty$ )
R356 $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$6.61 \times 10^{-15} \text{ T}^{0.5} \text{ e}^{-1864/\text{T}}$	2.00	100	Weissman et Benson [1988]
R357 $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	$3.16 \times 10^{-16} \text{ T}^{1.47} \text{ e}^{-2471/\text{T}}$	2.00	100	Westmorelet <i>et al.</i> [1989]
R358 $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	$4.2 \times 10^{-19} \text{ T}^{1.8} \text{ e}^{-602/\text{T}}$	2.00	100	Weissman et Benson [1988]
R359 $\text{C}_6\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}$	$9.2 \times 10^{-18} \text{ T}^{2.17} \text{ e}^{-478/\text{T}}$	2.00	100	Opansky et Leone [1996b]
R360 $\text{C}_6\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-491/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R163
R361 $\text{C}_6\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2 + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R362 $\text{C}_6\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$5.1 \times 10^{-11} \text{ e}^{-76/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R171
R363 $\text{C}_6\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R364 $\text{C}_6\text{H} + \text{C}_6\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R166
R365 $\text{C}_6\text{H} + \text{C}_8\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/\text{T}}$	10.00	100	Estimé à partir de R167
R366 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	$9.48 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.43} \text{ e}^{-3159/\text{T}}$	2.00	100	Mebel <i>et al.</i> [1997]
R367 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$9.8 \times 10^{-13} \text{ T}^{0.21} \text{ e}^{-2516/\text{T}}$	2.00	100	Wang et Frenklach [1994]
R368 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{SOOT}$	$k_0 = 4.97 \times 10^{-19} \text{ T}^{-4.08} \text{ e}^{403/\text{T}}$ $k_\infty = 6.64 \times 10^{-17} \text{ T}^{1.56} \text{ e}^{-1914/\text{T}}$	2.00 2.00	100 100	Wang et Frenklach [1994]
R369 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$1.35 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2105/\text{T}}$	2.00*	150	Park <i>et al.</i> [1999]

## D.2 Chimie des composés azotés

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R370 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH} \longrightarrow \text{CN} + \text{H}$	$2.77 \times 10^{-10} \text{ T}^{-0.09}$	1.10	100*	Brownsword <i>et al.</i> [1996]
R371 $\text{N}(^4\text{S}) + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$1.6 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsai et McFadden [1990]
R372 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	$3.32 \times 10^{-13}$	2.00	100	Marston <i>et al.</i> [1989]
R373 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$4.3 \times 10^{-10} \text{ e}^{-420/\text{T}}$	2.00	100	Marston <i>et al.</i> [1989]
R374 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$3.9 \times 10^{-10} \text{ e}^{-420/\text{T}}$	2.00	100	Marston <i>et al.</i> [1989]
R375 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	$6.16 \times 10^{-11}$	2.00	100	Payne <i>et al.</i> [1996]
R376 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}$	$1.23 \times 10^{-11}$	2.00	100	Payne <i>et al.</i> [1996]
R377 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$3.9 \times 10^{-12}$	2.00	100	Payne <i>et al.</i> [1996]
R378 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$4.2 \times 10^{-14}$	1.20	100*	Miyazaki <i>et al.</i> [1968]
R379 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_3$	$3.9 \times 10^{-11}$	1.40	100*	Stief <i>et al.</i> [1995]
R380 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$7.2 \times 10^{-11}$	1.40	100*	Stief <i>et al.</i> [1995]
R381 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2$	$4.1 \times 10^{-34}$	2.50	100*	Pravilov <i>et al.</i> [1991]
R382 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	$1.1 \times 10^{-11} \text{ T}^{0.5}$	3.00	100	Taux de collision maximal
R383 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CN} \longrightarrow \text{C} + \text{N}_2$	$3.01 \times 10^{-10}$	10.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R384 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2\text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ e}^{-201/\text{T}}$	1.50	100	Nesbitt <i>et al.</i> [1990]
R385 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{N} \longrightarrow \text{CN} + \text{CN}$	$1.0 \times 10^{-10}$	2.00	100	Whyte <i>et al.</i> [1983]
R386 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CHCN} \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-12}$	2.00	100	Yung <i>et al.</i> [1987]
R387 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCN} + \text{H}$	$2.28 \times 10^{-15} \text{ e}^{-813/\text{T}}$	2.00	100	Forst <i>et al.</i> [1957]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R388 $\text{N}(^2\text{D}) \longrightarrow \text{N}(^4\text{S})$	$2.3 \times 10^{-05}$	2.00	100	Okabe <i>et al.</i> [1978]
R389 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{Ar} \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{Ar}$	$2.52 \times 10^{-10}$	2.00	100	Umemoto <i>et al.</i> [2000]
R390 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2$	$5.4 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1624/\text{T}}$	2.00	100	Suzuki <i>et al.</i> [1993]
R391 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH} + \text{H}$	$4.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-880/\text{T}}$	1.30	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R392 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH} + \text{CH}_3$	$1.44 \times 10^{-12} \text{ e}^{-755/\text{T}}$	1.50	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R393 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_2\text{NH} + \text{H}$	$3.36 \times 10^{-12} \text{ e}^{-755/\text{T}}$	1.50	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R394 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CHCN} + \text{H}$	$1.6 \times 10^{-10} \text{ e}^{-267/\text{T}}$	1.30	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R395 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.2 \times 10^{-12}$	1.50	100	Black <i>et al.</i> [1969]
R396 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$	$2.6 \times 10^{-11}$	1.50	100	Sato <i>et al.</i> [1999]; Balucani <i>et al.</i> [2000]
R397 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.9 \times 10^{-11}$	1.50	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R398 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CO} \longrightarrow \text{CN} + \text{O}(^3\text{P})$	$1.7 \times 10^{-12}$	2.00	100	Piper <i>et al.</i> [1987]
R399 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}$	$3.6 \times 10^{-13}$	1.50	100	Herron <i>et al.</i> [1999]
R400 $\text{NH} + \text{H} \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2$	$1.7 \times 10^{-11}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R401 $\text{NH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{NH} + \text{H}$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Lellouch <i>et al.</i> [1994]
R402 $\text{NH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Lellouch <i>et al.</i> [1994]
R403 $\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Lellouch <i>et al.</i> [1994]
R404 $\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_6$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Lellouch <i>et al.</i> [1994]
R405 $\text{NH} + \text{NH} \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2 + \text{H}_2$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-33}$ $k_\infty = 3.5 \times 10^{-12}$	10.00	100	Yung <i>et al.</i> [1984]
R406 $\text{NH} + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_3$	$1.16 \times 10^{-10}$	2.00	100	Nicholas <i>et al.</i> [1986]
R407 $\text{NH}_2 + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{NH}_3$	$k_0 = 3.01 \times 10^{-30}$ $k_\infty = 2.66 \times 10^{-11}$	10.00*	100*	Pagsberg <i>et al.</i> [1979]
R408 $\text{NH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$	$2.09 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4277/\text{T}}$	2.00	100	Schofield <i>et al.</i> [1973]
R409 $\text{NH}_2 + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{NH}_2$	$k_0 = 6.04 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3.85}$ $k_\infty = 1.19 \times 10^{-11} \text{ T}^{0.42}$	12.00	100*	Pagsberg <i>et al.</i> [1979]
R410 $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$	$5.1 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.59} \text{ e}^{-4540/\text{T}}$	1.40	100*	Demissy et Lesclaux [1980]
R411 $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}$	$3.42 \times 10^{-14} \text{ e}^{-1318/\text{T}}$	5.00	200	Jodkowski <i>et al.</i> [1995]
R412 $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	$4.15 \times 10^{-11}$	5.00	250	Mebel et Lin [1999]
R413 $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$6.14 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3598/\text{T}}$	1.10	100*	Bosco <i>et al.</i> [1984]
R414 $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.3 \times 10^{-12}$	1.30	100*	Bosco <i>et al.</i> [1984]
R415 $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k_0 = 8.74 \times 10^{-20} \text{ T}^{-3.9}$ $k_\infty = 2.54 \times 10^{-11} \text{ T}^{0.27}$	2.00	100	Demissy et Lesclaux [1982]
R416 $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{H}_4$	$5.14 \times 10^{-13}$	2.00	100*	Lesclaux et Demissy [1978]
R417 $\text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$7.78 \times 10^{-24} \text{ T}^{3.93} \text{ e}^{-4064/\text{T}}$	1.70	100*	Stothard <i>et al.</i> [1995]
R418 $\text{NH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$4.11 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.56} \text{ e}^{-30.2/\text{T}}$	1.30	100*	Fagerström <i>et al.</i> [1995]
R419 $\text{NH}_3 + \text{CH} \longrightarrow \text{NH} + \text{CH}_3$	$4.2 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.86} \text{ e}^{-7340/\text{T}}$	2.00	100	Gehring <i>et al.</i> [1971]
R420 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{CH}_4$	$1.4 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.63} \text{ e}^{-115/\text{T}}$	5.00	100	Espinoso-Garcia <i>et al.</i> [1994]
R421 $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	$1.5 \times 10^{-25} \text{ T}^{4.05} \text{ e}^{-810/\text{T}}$	10.00*	50	Bocherel <i>et al.</i> [1996]
R422 $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}$	$2.66 \times 10^{-12}$	2.00	100	Yu <i>et al.</i> [1998]
R423 $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$6.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Linder <i>et al.</i> [1996]
R424 $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$	$9.86 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1198/\text{T}}$	2.00*	100*	Linder <i>et al.</i> [1996]
R425 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.66 \times 10^{-13} \text{ e}^{-2516/\text{T}}$	2.00*	100*	Gehring <i>et al.</i> [1971]
R426 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$k_0 = 2.4 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2.2} \text{ e}^{-567/\text{T}}$ $k_\infty = 3.0 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.5}$	2.00	100	Atreya <i>et al.</i> [1986]
R427 $\text{CN} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{HCN}$	$3.2 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.87} \text{ e}^{-820/\text{T}}$	10.00*	100	Stief et Payne [1976]
R428 $\text{CN} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$5.73 \times 10^{-12} \text{ e}^{-675/\text{T}}$	10.00*	100	Gray et Thynne [1964]
R429 $\text{CN} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$2.08 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.64} \text{ e}^{-78/\text{T}}$	2.00*	500	Tsang <i>et al.</i> [1992]
R430 $\text{CN} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$	$5.26 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.52} \text{ e}^{-20/\text{T}}$	1.50	80	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R431 $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	$2.72 \times 10^{-09} \text{ T}^{-0.69} \text{ e}^{-31/\text{T}}$	2.00	100	Sims <i>et al.</i> [1993]
R432 $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$1.09 \times 10^{-08} \text{ T}^{-0.69} \text{ e}^{-31/\text{T}}$	1.20	60	Sims <i>et al.</i> [1993]; Sayah <i>et al.</i> [1988]
R433 $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_3$	$5.94 \times 10^{-12} \text{ T}^{0.22} \text{ e}^{58/\text{T}}$	3.00	300	Sims <i>et al.</i> [1993]; Monks <i>et al.</i> [1993]
R434 $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	$4.1 \times 10^{-10}$	3.00	300	Sims <i>et al.</i> [1993]; Monks <i>et al.</i> [1993]
R435 $\text{CN} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$4.1 \times 10^{-10}$	10.00*	50	Sims <i>et al.</i> [1993]
R436 $\text{CN} + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$1.73 \times 10^{-10} \text{ e}^{102/\text{T}}$	2.00	50	Carty <i>et al.</i> [2001]
R437 $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_3$	$2.4 \times 10^{-14} \text{ T}^{1.19} \text{ e}^{378/\text{T}}$	2.00	50	Carty <i>et al.</i> [2001]
R438 $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{HCN} + \text{C}_3\text{H}_7$	$4.2 \times 10^{-10}$	12.00	50	Sims <i>et al.</i> [1993]
R439 $\text{CN} + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}_5\text{N} + \text{H}$	$1.07 \times 10^{-07} \text{ T}^{-0.82} \text{ e}^{-228/\text{T}}$	1.50	80	Yang <i>et al.</i> [1992a]
R440 $\text{CN} + \text{C}_4\text{H}_4 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$		1.10	100*	Seki <i>et al.</i> [1996]
		2.00	80	Yang <i>et al.</i> [1992a]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R441 $\text{CN} + \text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{SOOT}$	$2.57 \times 10^{-10} \text{ e}^{171/T}$	2.00	100	Butterfield <i>et al.</i> [1993]
R442 $\text{CN} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{NH}_2$	$1.83 \times 10^{-08} \text{ T}^{-1.14}$	1.40	50	Sims <i>et al.</i> [1988]
R443 $\text{CN} + \text{CN} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{N}_2$	$k_0 = 9.4 \times 10^{-23} \text{ T}^{-2.61}$ $k_\infty = 9.4 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang <i>et al.</i> [1992]
R444 $\text{CN} + \text{HCN} \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$2.5 \times 10^{-17} \text{ T}^{1.71} \text{ e}^{-770/T}$	5.00	100	Tsang <i>et al.</i> [1992]
R445 $\text{CN} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_3$	$6.46 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1190/T}$	1.26	100	Zabarnick et Lin [1989b]
R446 $\text{CN} + \text{C}_3\text{N} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_4\text{N}_2$	$k_0 = 9.4 \times 10^{-23} \text{ T}^{-2.61}$ $k_\infty = 9.4 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R442( $k_0$ )
R447 $\text{CN} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{C}_4\text{N}_2 + \text{H}$	$1.69 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R442( $k_\infty$ )
R448 $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_3\text{CN} \longrightarrow \text{SOOT}$	$3.02 \times 10^{-11} \text{ e}^{101/T}$	2.00*	100*	Halpern <i>et al.</i> [1989]
R449 $\text{CN} + \text{C}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{SOOT}$	$2.19 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.7} \text{ e}^{-325/T}$	1.05	100	Butterfield <i>et al.</i> [1993]
R450 $\text{CN} + \text{C}_4\text{N}_2 \longrightarrow \text{SOOT}$	$5.4 \times 10^{-13}$	2.00	100	Yang <i>et al.</i> [1992b]
R451 $\text{HCN} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{CN}$	$k_0 = 4.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2.73} \text{ e}^{-3855/T}$ $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2438/T}$	1.10	100*	Seki <i>et al.</i> [1996]
R452 $\text{HCN} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3332/T}$	10.00*	100	Tsang [1991]
R453 $\text{HCN} + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{SOOT}$	$k_0 = 4.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2.73} \text{ e}^{-3855/T}$ $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2438/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R109
R454 $\text{HCN} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	$5.3 \times 10^{-12} \text{ e}^{-769/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R450( $k_0$ )
R455 $\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-14}$	10.00	100	Estimé à partir de R450( $k_\infty$ )
R456 $\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{SOOT}$	$k_0 = 4.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2.73} \text{ e}^{-3855/T}$ $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2438/T}$	1.10	100*	Hoobler et Leone [1997]
R457 $\text{HCN} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-14}$	2.30	100*	Monks <i>et al.</i> [1993]
R458 $\text{HCN} + \text{C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{M}} \text{SOOT}$	$k_0 = 4.5 \times 10^{-24} \text{ T}^{-2.73} \text{ e}^{-3855/T}$ $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2438/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R450( $k_0$ )
R459 $\text{HCN} + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{HC}_5\text{N} + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-14}$	10.00	100	Estimé à partir de R450( $k_\infty$ )
R460 $\text{HCN} + \text{C}_4\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-14}$	10.00	100	Estimé à partir de R454
R461 $\text{HCN} + \text{H}_2\text{C}_3\text{CN} \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-14}$	10.00	100	Estimé à partir de R450( $k_\infty$ )
R462 $\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$7.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R454
R463 $\text{H}_2\text{CN} + \text{HCN} \longrightarrow \text{SOOT}$	$1.1 \times 10^{-15} \text{ e}^{-900/T}$	2.00	100	Marston <i>et al.</i> [1989]
R464 $\text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCN} + \text{H}_2$	$7.7 \times 10^{-12}$	2.00	100	Wilson et Atreya [2003]
R465 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_2 + \text{H}$	$3.1 \times 10^{-10} \text{ e}^{-170/T}$	1.50	100*	Nizamov et Dagdigian [2003]
R466 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_4$	$1.62 \times 10^{-13} \text{ e}^{-4381/T}$	2.00	100	Zabarnick <i>et al.</i> [1989a]
R467 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{CH}_4$	$5.89 \times 10^{-15} \text{ e}^{-2870/T}$	2.34	100	Gray et Thynne [1964]
R468 $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{HC}_2\text{N}_2$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/T}$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-15}$	1.66	100	Gray et Thynne [1964]
R469 $\text{CHCN} + \text{CHCN} \longrightarrow \text{C}_4\text{N}_2 + \text{H}_2$	$5.3 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
R470 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$3.39 \times 10^{-12} \text{ e}^{-3954/T}$	1.20	100*	Phillips <i>et al.</i> [1978]
R471 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CN} + \text{CH}_4$	$1.66 \times 10^{-13} \text{ e}^{-1505/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R104 ; Yung <i>et al.</i> [1987]
R472 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$1.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{-766/T}$	2.00	100	Jamieson <i>et al.</i> [1970]
R473 $\text{C}_3\text{N} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-11} \text{ e}^{-998/T}$	2.00	100	Jamieson <i>et al.</i> [1970]
R474 $\text{C}_3\text{N} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{CH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.00	50	Nizamov et Leone [2004]
R475 $\text{C}_3\text{N} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$4.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R162
R476 $\text{C}_3\text{N} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{CH}_3$	$5.73 \times 10^{-12} \text{ e}^{-675/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R107
R477 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R131
R478 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}_5\text{N} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R428 ; Yung <i>et al.</i> [1987]
R479 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R164
R480 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R481 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{CN} + \text{H}$	$7.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{134/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R166
R482 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.0 \times 10^{-12}$	10.00	100	Estimé à partir de R167
R483 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R168
R484 $\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5$	$5.94 \times 10^{-12} \text{ T}^{0.22} \text{ e}^{58/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R169
R485 $\text{HC}_3\text{N} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{C}_3\text{N}$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} \text{ e}^{-740/T}$ $k_\infty = 1.1 \times 10^{-12} \text{ e}^{-500/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R170
R486 $\text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{HC}_5\text{N} + \text{H}$	$9.53 \times 10^{-11} \text{ e}^{30.8/T}$	1.20	100*	Estimé à partir de R433 ; Yung <i>et al.</i> [1987]
R487 $\text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$3.31 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2516/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R11( $k_0$ )
R488 $\text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{SOOT}$	$4.5 \times 10^{-13} \text{ e}^{-11800/T}$	10.00	100	Parker <i>et al.</i> [2004]
R489 $\text{HC}_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{SOOT}$	$9.8 \times 10^{-13} \text{ T}^{0.21} \text{ e}^{-2516/T}$	10.00	100	Estimé à partir de R165
R490 $\text{H}_2\text{C}_3\text{N} + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN}$	$1.5 \times 10^{-11}$	10.00	100	Estimé à partir de R192
R491 $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{HCN} + \text{CN}$	$8.59 \times 10^{-16}$	2.00	100	Estimé à partir de R222
				Estimé à partir de R366
				Yung <i>et al.</i> [1984]
				Dunn <i>et al.</i> [1971]



Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R492 $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CN} + \text{C}_2\text{N}$	$3.01 \times 10^{-11}$	2.00	100	Whyte <i>et al.</i> [1983]
R493 $\text{HC}_2\text{N}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCN}$	$1.7 \times 10^{-13} \text{ e}^{-110/\text{T}}$	2.00	100	Yung <i>et al.</i> [1987]

### D.3 Chimie des composés oxygénés

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R494 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{OH}$	$1.3 \times 10^{-29} \text{ T}^{-1}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R495 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	$8.52 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.67} \text{ e}^{-3163/\text{T}}$	3.16	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R496 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}$	$6.59 \times 10^{-11}$	3.16	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R497 $\text{O}(^3\text{P}) + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$2.01 \times 10^{-10}$	10.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R498 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.4 \times 10^{-10}$	1.58	100	Atkinson <i>et al.</i> [1992]
R499 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$	$1.95 \times 10^{-11} \text{ e}^{-201/\text{T}}$	2.00	100	Fockenbergh <i>et al.</i> [2002]
R500 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$1.32 \times 10^{-08} \text{ T}^{-2.12} \text{ e}^{-312/\text{T}}$	2.00	100	Dean <i>et al.</i> [1987]
R501 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	$1.15 \times 10^{-15} \text{ T}^{1.56} \text{ e}^{-4275/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R502 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}$	$2.41 \times 10^{-11} \text{ e}^{-232/\text{T}}$	3.00	100*	Devriendt et Peeters [1997]
R503 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + ^3\text{CH}_2$	$3.01 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1601/\text{T}}$	1.30	250	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R504 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} +$	$2.1 \times 10^{-13}$	3.00	100	Gaedtke <i>et al.</i> [1973] - Limite supérieure
R505 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.6 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R506 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	$1.13 \times 10^{-17} \text{ T}^{1.88} \text{ e}^{-92/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R507 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3$	$9.0 \times 10^{-18} \text{ T}^{1.88} \text{ e}^{-92/\text{T}}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R508 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + ^3\text{CH}_2$	$2.25 \times 10^{-18} \text{ T}^{1.88} \text{ e}^{-92/\text{T}}$	2.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R509 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$1.16 \times 10^{-12}$	2.00	100	Gaedtke <i>et al.</i> [1973]
R510 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	$1.33 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R511 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$2.67 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R512 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.66 \times 10^{-15} \text{ T}^{1.5} \text{ e}^{-2921/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R513 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$1.13 \times 10^{-10}$	2.00	100	Homann et Wellmann [1983]
R514 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_3\text{H}_3 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$2.31 \times 10^{-10}$	1.40	100*	Slagle <i>et al.</i> [1990b]
R515 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{H}$	$3.01 \times 10^{-10}$	3.00	100*	Slagle <i>et al.</i> [1990a]
R516 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NH} \longrightarrow \text{OH} + \text{N}(^4\text{S})$	$1.16 \times 10^{-11}$	10.00*	100	Cohen <i>et al.</i> [1991]
R517 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NH} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}$	$1.16 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Cohen <i>et al.</i> [1991]
R518 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{NH}$	$1.16 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Cohen <i>et al.</i> [1991]
R519 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2$	$8.3 \times 10^{-12}$	10.00*	100	Cohen <i>et al.</i> [1991]
R520 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{NH}_2$	$1.83 \times 10^{-18} \text{ T}^{2.1} \text{ e}^{-2624/\text{T}}$	2.00*	100	Cohen <i>et al.</i> [1991]
R521 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CN} \longrightarrow \text{CO} + \text{N}(^4\text{S})$	$1.69 \times 10^{-11}$	5.00	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R522 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCN} \longrightarrow \text{CO} + \text{NH}$	$9.0 \times 10^{-16} \text{ T}^{1.21} \text{ e}^{-3822/\text{T}}$	10.00*	100	Perry <i>et al.</i> [1984]
R523 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCN} \longrightarrow \text{CN} + \text{OH}$	$5.5 \times 10^{-15} \text{ T}^{1.58} \text{ e}^{-13410/\text{T}}$	10.00*	100	Perry <i>et al.</i> [1984]
R524 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CO}_2$	$1.7 \times 10^{-33} \text{ e}^{-1510/\text{T}}$	2.50	100	Tsang et Hampson [1986]
R525 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCO} \longrightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$5.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R526 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$5.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R527 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$6.9 \times 10^{-13} \text{ T}^{0.57} \text{ e}^{-1390/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R528 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	$1.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R529 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	$1.5 \times 10^{-10}$	2.30	100*	Grotheer <i>et al.</i> [1988]
R530 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$1.63 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2271/\text{T}}$	1.70	450	Failes <i>et al.</i> [1982]
R531 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$1.66 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2.362/\text{T}}$	2.51	100	Warnatz <i>et al.</i> [1984]
R532 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3$	$2.4 \times 10^{-10}$	1.58	100	Miyoshi <i>et al.</i> [1989]
R533 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	$8.0 \times 10^{-11}$	1.26	100	Miyoshi <i>et al.</i> [1989]
R534 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	$1.79 \times 10^{-11} \text{ e}^{-1103/\text{T}}$	1.25	200	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R535 $\text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow \text{O}(^3\text{P})$	$6.7 \times 10^{-03}$	2.00	100	Okabe <i>et al.</i> [1978]
R536 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{Ar} \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{Ar}$	$5.0 \times 10^{-13}$	2.00	100	Shi <i>et al.</i> [1990]
R537 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \text{ e}^{-107/\text{T}}$	2.00	100	Atkinson <i>et al.</i> [2004]
R538 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1.1 \times 10^{-10}$	1.10	100	Atkinson <i>et al.</i> [2004]
R539 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	$1.13 \times 10^{-10}$	1.20	100	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R540 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	$7.51 \times 10^{-12}$	1.20	100	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R541 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	$3.01 \times 10^{-11}$	1.20	100	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R542 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	$2.51 \times 10^{-10}$	1.30	100	DeMore <i>et al.</i> [1997]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R543 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.19 \times 10^{-10}$	1.20	100	Atkinson <i>et al.</i> [2004]
R544 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2$	$8.0 \times 10^{-11}$	1.70	100*	Tully <i>et al.</i> [1975]
R545 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{CO}_2$	$7.41 \times 10^{-11} \text{ e}^{121/\text{T}}$	1.40	100*	DeMore <i>et al.</i> [1997]
R546 $\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2$	$8.1 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.8} \text{ e}^{-1950/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R547 $\text{OH} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}$	$6.1 \times 10^{-26} \text{ T}^{-2}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R548 $\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$7.7 \times 10^{-12} \text{ e}^{-2100/\text{T}}$	1.10	100	Atkinson <i>et al.</i> [2004]
R549 $\text{OH} + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R550 $\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$5.3 \times 10^{-15} \text{ e}^{-2530/\text{T}}$	10.00*	100	de Avillez Pereira <i>et al.</i> [1997]
R551 $\text{OH} + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{OH}$	$k_0 = 6.26 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3.8}$ $k_\infty = 8.2 \times 10^{-11} \text{ T}^{0.1}$	1.40 2.00	100*	Fagerström <i>et al.</i> [1994]
R552 $\text{OH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$1.85 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.82} \text{ e}^{-987/\text{T}}$	1.70	100*	Gierczak <i>et al.</i> [1997]
R553 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R554 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CO} + ^3\text{CH}_2$	$3.01 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R555 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	$3.04 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.68} \text{ e}^{-6063/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R556 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-13}$	3.00	100	Siese <i>et al.</i> [1995] - Limite supérieure
R557 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CO}$	$k_0 = 2.58 \times 10^{-26} \text{ T}^{-1.5}$ $k_\infty = 9.35 \times 10^{-18} \text{ T}^2$	1.60 2.00*	300	Atkinson <i>et al.</i> [1999] Demore <i>et al.</i> [1997]
R558 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$5.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R559 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R560 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	$2.61 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.74} \text{ e}^{-2100/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R561 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R562 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	$6.9 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1007/\text{T}}$	1.30	150	Atkinson <i>et al.</i> [2001]
R563 $\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$	$2.3 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.6} \text{ e}^{947/\text{T}}$	1.40	240	Atkinson <i>et al.</i> [2004]
R564 $\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$2.81 \times 10^{-13} \text{ e}^{-176/\text{T}}$	1.30	150	Frost <i>et al.</i> [1993]
R565 $\text{OH} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$8.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{40.3/\text{T}}$	1.80	200	Atkinson <i>et al.</i> [1999]
R566 $\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R567 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-12} \text{ e}^{-363/\text{T}}$	1.40	100*	Atkinson <i>et al.</i> [2001]
R568 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^{-13}$	3.16	250	Atkinson <i>et al.</i> [2001]
R569 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$2.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R570 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$4.4 \times 10^{-12} \text{ e}^{368/\text{T}}$	2.51	250	Atkinson <i>et al.</i> [2001]
R571 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	$9.48 \times 10^{-12} \text{ e}^{383/\text{T}}$	1.10	100*	Zabarnick <i>et al.</i> [1986]
R572 $\text{H}_2\text{O} + ^1\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$3.0 \times 10^{-11}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R573 $\text{H}_2\text{O} + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.6 \times 10^{-16}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986] - Limite supérieure
R574 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}$	$8.0 \times 10^{-22} \text{ T}^{2.9} \text{ e}^{-7480/\text{T}}$	1.60	100	Tsang et Hampson [1986]
R575 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	$1.5 \times 10^{-15} \text{ T}^{3.8} \text{ e}^{-5786/\text{T}}$	2.00	100	Jodkowski <i>et al.</i> [1999]
R576 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	$1.25 \times 10^{-11} \text{ T}^3 \text{ e}^{-10420/\text{T}}$	2.00	100	Jodkowski <i>et al.</i> [1999]
R577 $\text{CO} + \text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{HCO}$	$5.29 \times 10^{-34} \text{ e}^{-373/\text{T}}$	1.30	450	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R578 $\text{CO} + ^3\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_2\text{CO}$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-15}$	2.00 2.00	100	Yung <i>et al.</i> [1984]
R579 $\text{CO} + \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CO}$	$k_0 = 4.19 \times 10^{-36}$ $k_\infty = 8.4 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3465/\text{T}}$	3.16 1.60	100 100*	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R580 $\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3$	$2.61 \times 10^{-11} \text{ e}^{-5940/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R581 $\text{HCO} + \text{H} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.83 \times 10^{-10}$	1.32	100	Friedrichs <i>et al.</i> [2002]
R582 $\text{HCO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$	$3.0 \times 10^{-18} \text{ T}^2 \text{ e}^{-8979/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R583 $\text{HCO} + ^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R584 $\text{HCO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$	$2.01 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R585 $\text{HCO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$3.01 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R586 $\text{HCO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$1.21 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.85} \text{ e}^{-11310/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R587 $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R588 $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.5 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R589 $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	$2.01 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R590 $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$	$7.79 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.72} \text{ e}^{-9285/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R591 $\text{HCO} + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$	$1.0 \times 10^{-10}$	5.00	100	Tsang [1991]
R592 $\text{HCO} + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_8$	$1.0 \times 10^{-10}$	5.00	100	Tsang [1988]
R593 $\text{HCO} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_7$	$3.4 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.5} \text{ e}^{-9286/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1988]
R594 $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	$3.9 \times 10^{-16} \text{ T}^{1.35} \text{ e}^{-13.11/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R595 $\text{HCO} + \text{HCO} \longrightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}_2$	$3.64 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Yee Quee et Thynne [1968]
R596 $\text{HCO} + \text{HCO} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$	$4.48 \times 10^{-11}$	1.32	100*	Friedrichs <i>et al.</i> [2002]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R597 $\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	$1.5 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R598 $\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	$2.01 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang [1987]
R599 $\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$	$3.01 \times 10^{-10}$	3.00	100	Tsang [1987]
R600 $\text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	$1.61 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.9} \text{ e}^{-6607/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R601 $\text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}$	$1.5 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R602 $\text{HCO} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{CO}$	$1.0 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Tsang <i>et al.</i> [1992]
R603 $\text{HCO} + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CN}$	$1.0 \times 10^{-11} \text{ e}^{-17210/\text{T}}$	2.00*	100	Tsang [1991]
R604 $\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$2.1 \times 10^{-16} \text{ T}^{1.62} \text{ e}^{-1093/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1994]
R605 $\text{H}_2\text{CO} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3$	$1.0 \times 10^{-14}$	2.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R606 $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_4$	$6.79 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4450/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R607 $\text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$9.0 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.81} \text{ e}^{-2951/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R608 $\text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_6$	$9.1 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.81} \text{ e}^{-2951/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R609 $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	$1.69 \times 10^{-13} \text{ e}^{-1500/\text{T}}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R610 $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	$9.1 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.8} \text{ e}^{-2950/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]
R611 $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCO}$	$3.01 \times 10^{-13} \text{ e}^{-6506/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R612 $\text{H}_2\text{CO} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCO}$	$2.81 \times 10^{-19} \text{ T}^{2.72} \text{ e}^{-720/\text{T}}$	5.00	400	Yu <i>et al.</i> [1993]
R613 $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.16	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R614 $\text{CH}_3\text{O} + {}^1\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R615 $\text{CH}_3\text{O} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-13}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R616 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R617 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$2.61 \times 10^{-13} \text{ e}^{-4450/\text{T}}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R618 $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$	$4.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R619 $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R620 $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	$4.0 \times 10^{-12}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R621 $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$4.0 \times 10^{-13} \text{ e}^{-3570/\text{T}}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R622 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	$5.0 \times 10^{-13} \text{ e}^{-2050/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R623 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R624 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$8.3 \times 10^{-15}$	1.30	100*	Kelly et Hecklen [1978]
R625 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R626 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	$1.6 \times 10^{-10}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R627 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	$1.12 \times 10^{-18} \text{ T}^2 \text{ e}^{-6722/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R628 $\text{CH}_2\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.0 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1987]
R629 $\text{CH}_2\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$2.01 \times 10^{-12}$	3.00	100	Tsang [1987]
R630 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_4$	$4.0 \times 10^{-12}$	5.00	100	Tsang [1987]
R631 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$3.59 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.1} \text{ e}^{-8166/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]
R632 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$	$5.99 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang [1987]
R633 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_3$	$2.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang [1987]
R634 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.2 \times 10^{-12} \text{ e}^{-4532/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]
R635 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$5.01 \times 10^{-11}$	2.50	100	Tsang [1987]
R636 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_5$	$2.01 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R637 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{SOOT}$	$8.0 \times 10^{-14} \text{ e}^{-3505/\text{T}}$	2.00	100	Tsang [1987]
R638 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	$4.0 \times 10^{-12}$	5.00	100	Tsang [1987]
R639 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$4.0 \times 10^{-12}$	5.00	100	Tsang [1987]
R640 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.3 \times 10^{-22} \text{ T}^3 \text{ e}^{-7033/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R641 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	$8.0 \times 10^{-12}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R642 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	$4.0 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang [1987]
R643 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.3 \times 10^{-14} \text{ e}^{-6073/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R644 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.73 \times 10^{-17} \text{ T}^2 \text{ e}^{-2271/\text{T}}$	5.00	450	Li et Williams [1996]
R645 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$6.64 \times 10^{-11} \text{ e}^{-3067/\text{T}}$	2.00*	600	Warnatz <i>et al.</i> [1984]
R646 $\text{CH}_3\text{OH} + {}^1\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$	$2.5 \times 10^{-12}$	2.00	100	Tsang [1987]
R647 $\text{CH}_3\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$	$5.29 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.2} \text{ e}^{-3609/\text{T}}$	2.00	100	Tsang [1987]
R648 $\text{CH}_3\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$	$2.39 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.1} \text{ e}^{-3490/\text{T}}$	2.00	100	Tsang [1987]
R649 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$5.29 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.2} \text{ e}^{-3609/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]

Réactions	Constantes de vitesse	$F(300\text{ K})$	$g$	Références
R650 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$2.39 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.1} \text{ e}^{-3490/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]
R651 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang [1987]
R652 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.01 \times 10^{-11}$	5.00	100	Tsang [1987]
R653 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$5.29 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.2} \text{ e}^{-3609/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R654 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.39 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.1} \text{ e}^{-3490/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R655 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$	$5.29 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.2} \text{ e}^{-4613/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R656 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$	$2.39 \times 10^{-23} \text{ T}^{3.1} \text{ e}^{-4502/\text{T}}$	5.00	100	Tsang [1987]
R657 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{OH}$	$8.05 \times 10^{-21} \text{ T}^3 \text{ e}^{-6214/\text{T}}$	3.00	100	Tsang [1987]
R658 $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$	$5.99 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1178/\text{T}}$	1.60	100*	Slemr <i>et al.</i> [1975]
R659 $\text{CH}_2\text{CO} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.09 \times 10^{-10}$	1.60	100*	Canosamas <i>et al.</i> [1984]
R660 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$1.92 \times 10^{-11}$	2.00	100	Ohmori <i>et al.</i> [1990]
R661 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \longrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3$	$1.03 \times 10^{-11}$	2.00	100	Ohmori <i>et al.</i> [1990]
R662 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	$6.85 \times 10^{-18} \text{ T}^{1.82} \text{ e}^{-8868/\text{T}}$	3.00	100*	Tsang et Hampson [1986]
R663 $\text{CH}_3\text{CO} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.00	100*	Tsang et Hampson [1986]
R664 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$	$1.01 \times 10^{-11}$	2.00	100	Hassinen <i>et al.</i> [1990]
R665 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$4.9 \times 10^{-11}$	2.00	100	Adachi <i>et al.</i> [1981]
R666 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$3.61 \times 10^{-21} \text{ T}^{2.88} \text{ e}^{-10810/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R667 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.01 \times 10^{-11}$	3.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R668 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{SOOT} + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-11}$	2.00*	100	Tsang et Hampson [1986]
R669 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.0 \times 10^{-20} \text{ T}^{2.75} \text{ e}^{-8828/\text{T}}$	5.00	100	Tsang et Hampson [1986]
R670 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CO}$	$1.49 \times 10^{-11}$	2.00	100	Hassinen <i>et al.</i> [1990]
R671 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$6.64 \times 10^{-11} \text{ e}^{-2120/\text{T}}$	2.00*	100*	Warnatz <i>et al.</i> [1984]
R672 $\text{CH}_3\text{CHO} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	$2.76 \times 10^{-12} \text{ e}^{-1773/\text{T}}$	1.45	100	Böhlend <i>et al.</i> [1985a]
R673 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	$3.3 \times 10^{-30} \text{ T}^{5.64} \text{ e}^{-1239/\text{T}}$	2.00*	100	Baulch <i>et al.</i> [1992]
R674 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{N}({}^4\text{S}) \longrightarrow \text{HCO} + \text{HCN} + \text{H}_2$	$1.99 \times 10^{-14}$	1.20	100*	Lambert <i>et al.</i> [1968]
R675 $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CO} + \text{CO}$	$1.0 \times 10^{-15}$	3.00	100	Husain <i>et al.</i> [1975] - Limite supérieure
R676 $\text{CO}_2 + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$	$3.9 \times 10^{-14}$	1.60	100	Tsang et Hampson [1986]

## Bibliographie

- Adachi, H., Basco, N., James, D., 1981. The acetyl radicals  $\text{CH}_3\text{CO}$  and  $\text{CD}_3\text{CO}$  studied by flash-photolysis and kinetic spectroscopy. *Int. J. Chem. Kinet.* 13 (12), 1251–1276.
- Aleksandrov, E., Arutyunov, V., Dubrovina, I., Kozlov, S., 1980. Study of the reaction of atomic hydrogen with allene. *Kinet. Catal.* 21, 1323–1326.
- Atkinson, D., Hudgens, J., 1999. Rate coefficients for the propargyl radical self-reaction and oxygen addition reaction measured using ultraviolet cavity ring-down spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 103 (21), 4242–4252.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Jenkin, M., Rossi, M., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I - Gas phase reactions of  $\text{O}_x$ ,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  species. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461–1738.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry : Supplement V. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521–1011.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1999. Evaluated

- kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species : Supplement VII. J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (2), 191–393.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Troe, J., 1992. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement IV. J. Phys. Chem. Ref. Data 21 (6), 1125–1568.
- Atreya, S., 1986. Atmospheres and ionospheres of the outer planets and their satellites. Springer-Verlag, New York, Berlin.
- Balla, R., Casleton, K., 1991. Kinetic study of the reactions of CN with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from 292 K to 1500 K using high-temperature photochemistry. J. Phys. Chem. 95 (6), 2344–2351.
- Balucani, N., Cartechini, L., Alagia, M., Casavecchia, P., Volpi, G., 2000. Observation of nitrogen-bearing organic molecules from reactions of nitrogen atoms with hydrocarbons : A crossed beam study of N(<sup>2</sup>D) + ethylene. J. Phys. Chem. A 104 (24), 5655–5659.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1992. Evaluated kinetic data for combustion modeling. J. Phys. Chem. Ref. Data 21 (3), 411–734.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrells, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1994. Evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement I. J. Phys. Chem. Ref. Data 23 (6), 847–1033.
- Black, G., Slinger, T., Stjohn, G., Young, R., 1969. Vacuum-ultraviolet photolysis of N<sub>2</sub>O. 4. Deactivation of N(<sup>2</sup>D). J. Chem. Phys. 51 (1), 116–121.
- Bocherel, P., Herbert, L., Rowe, B., Sims, I., Smith, I., Travers, D., 1996. Ultralow-temperature kinetics of CH(X<sup>2</sup>Π) reactions : Rate coefficients for reactions with O<sub>2</sub> and NO (T = 13–708 K), and with NH<sub>3</sub> (T = 23–295 K). J. Phys. Chem. 100 (8), 3063–3069.
- Böhland, T., Dobe, S., Temps, F., Wagner, H., 1985a. Kinetics of the reactions between CH<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>B<sub>1</sub>) radicals and saturated hydrocarbons in the temperature range 296 K < T < 707 K. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 89 (10), 1110–1116.
- Böhland, T., Temps, F., Wagner, H., 1985b. The contributions of intersystem crossing and reaction in the removal of CH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^1A_1$ ) by hydrocarbons studied with the LMR. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 89 (9), 1013–1018.
- Böhland, T., Temps, F., Wagner, H., 1986. Kinetics of the reactions of CH<sub>2</sub> (X<sup>3</sup>B<sub>1</sub>) radicals with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in the temperature range 296 K < T < 700 K. Proc. Combust. Inst. 21, 841–850.
- Bosco, S., Nava, D., Brobst, W., Stief, L., 1984. Temperature and pressure-dependence of the absolute rate-constant for the reactions of NH<sub>2</sub> radicals with acetylene and ethylene. J. Chem. Phys. 81 (8), 3505–3511.

- Braun, W., McNesby, J., Bass, A., 1967. Flash photolysis of methane in vacuum ultraviolet. 2. Absolute rate constants for reactions of CH with methane hydrogen and nitrogen. *J. Chem. Phys.* 46 (6), 2071–2080.
- Brownsword, R., Canosa, A., Rowe, B., Sims, I., Smith, I., Stewart, D., Symonds, A., Travers, D., 1997. Kinetics over a wide range of temperature (13–744 K) : Rate constants for the reactions of CH( $\nu = 0$ ) with H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> and for the removal of CH( $\nu = 1$ ) by H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 106 (18), 7662–7677.
- Brownsword, R., Gatenby, S., Herbert, L., Smith, I., Stewart, D., Symonds, A., 1996. Kinetics of reactions between neutral free radicals - Rate constants for the reaction of CH radicals with N atoms between 216 and 584 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (5), 723–727.
- Butler, J., Fleming, J., Goss, L., Lin, M., 1981. Kinetics of CH radical reactions with selected molecules at room-temperature. *Chem. Phys.* 56 (3), 355–365.
- Butterfield, M., Yu, T., Lin, M., 1993. Kinetics of CN reactions with allene, butadiene, propylene and acrylonitrile. *Chem. Phys.* 169 (1), 129–134.
- Canosa, A., Sims, I., Travers, D., Smith, I., Rowe, B., 1997. Reactions of the methylidene radical with CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and but-1-ene studied between 23 and 295 K with a CRESU apparatus. *Astron. Astrophys.* 323 (2), 644–651.
- Canosamas, C., Frey, H., Walsh, R., 1984. Studies of methylene chemistry by pulsed laser-induced decomposition of ketene. 1. Ketene in the presence of noble gases. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 80, 561–578.
- Carty, D., Le Page, V., Sims, I., Smith, I., 2001. Low temperature rate coefficients for the reactions of CN and C<sub>2</sub>H radicals with allene (CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>) and methyl acetylene (CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H). *Chem. Phys. Lett.* 344 (3–4), 310–316.
- Ceursters, B., Nguyen, H., Nguyen, M., Peeters, J., Vereecken, L., 2001. The reaction of C<sub>2</sub>H radicals with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : Absolute rate coefficient measurements for T = 295–800 K, and quantum chemical study of the molecular mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (15), 3070–3074.
- Ceursters, B., Nguyen, H., Peeters, J., Nguyen, M., 2000. Experimental and theoretical study of the gas phase reaction of ethynyl radical with methane (HCC + CH<sub>4</sub>). *Chem. Phys. Lett.* 329, 412–420.
- Chastaing, D., James, P., Sims, I., Smith, I., 1998. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds - Rate coefficients for reactions of C<sub>2</sub>H radicals with O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> down to 15 K. *Faraday Discuss.* 109, 165–181.
- Chastaing, D., James, P., Sims, I., Smith, I., 1999. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds : Rate coefficients for reactions of atomic carbon, C(<sup>3</sup>P), with O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> down to 15 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (9), 2247–2256.

- Cohen, N., Westberg, K., 1991. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 1211–1311.
- de Avillez Pereira, R., Baulch, D., Pilling, M., Robertson, S., Zeng, G., 1997. Temperature and pressure dependence of the multichannel rate coefficients for the  $\text{CH}_3 + \text{OH}$  system. *J. Phys. Chem. A* 101 (50), 9681–9693.
- Dean, A., Westmoreland, P., 1987. Bimolecular QRRK analysis of methyl radical reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 19 (3), 207–228.
- Demissy, M., Lesclaux, R., 1980. Kinetics of hydrogen abstraction by  $\text{NH}_2$  radicals from alkanes in the gas-phase - A flash-photolysis laser resonance-absorption study. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (9), 2897–2902.
- Demissy, M., Lesclaux, R., 1982. Absolute rate constants for the reactions between amino and alkyl radicals at 298 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 14 (1), 1–12.
- Devriendt, K., Peeters, J., 1997. Direct identification of the  $\text{C}_2\text{H}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{CH}(\text{A}^2\Delta) + \text{CO}$  reaction as the source of the  $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \longrightarrow \text{X}^2\Pi)$  chemiluminescence in  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$  atomic flames. *J. Phys. Chem. A* 101 (14), 2546–2551.
- Dunn, M., Freeman, C., McEwan, M., Phillips, L., 1971. Photometric and mass spectrometric observations on reaction of hydrogen atoms with cyanogen. *J. Phys. Chem.* 75 (17), 2662–2665.
- Duràn, R., Amorebieta, V., Colussi, A., 1988. Is the homogeneous thermal dimerization of acetylene a free-radical chain-reaction? Kinetic and thermochemical analysis. *J. Phys. Chem.* 92 (3), 636–640.
- Eiteneer, B., Frenklach, M., 2003. Experimental and modeling study of shock-tube oxidation of acetylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 391–414.
- Espinosa-Garcia, J., Corchado, J., 1994. Variational transition-state theory calculation using the direct dynamics method -  $\text{NH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$  reaction. *J. Chem. Phys.* 101 (2), 1333–1342.
- Fagerström, K., Jodkowski, J., Lund, A., Ratajczak, E., 1995. Kinetics of the self-reaction and the reaction with OH of the amidogen radical. *Chem. Phys. Lett.* 236 (1-2), 103–110.
- Fagerström, K., Lund, A., Mahmoud, G., Jodkowski, J., Ratajczak, E., 1994. Pressure and temperature dependence of the gas phase reaction between methyl and hydroxyl radicals. *Chem. Phys. Lett.* 224 (1-2), 43–50.
- Fahr, A., Laufer, A., Klein, R., Braun, W., 1991. Reaction-rate determinations of vinyl radical reactions with vinyl, methyl, and hydrogen-atoms. *J. Phys. Chem.* 95 (8), 3218–3224.
- Fahr, A., Monks, P., Stief, L., Laufer, A., 1995. Experimental determination of the rate constant for the reaction of  $\text{C}_2\text{H}_3$  with  $\text{H}_2$  and implications for the partitioning of hydrocarbons in atmospheres of the outer planets. *Icarus* 116 (2), 415–422.

- Fahr, A., Nayak, A., 1999. Kinetics and products of propargyl ( $C_3H_3$ ) radical self- reactions and propargyl-methyl cross-combination reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2), 118–124.
- Fahr, A., Stein, S., 1988. Reactions of vinyl and phenyl radicals with ethyne, ethene and benzene. *Proc. Combust. Inst.* 22, 1023–1029.
- Failes, R., Singleton, D., Paraskevopoulos, G., Irwin, R., 1982. Rate constants for the reaction of ground-state oxygen atoms with methanol from 297 to 544 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 14 (4), 371–379.
- Fockenberg, C., Preses, J., 2002. Temperature dependence of the rate constant and product distribution of the reaction of  $CH_3$  radicals with  $O(^3P)$  atoms. *J. Phys. Chem. A* 106 (12), 2924–2930.
- Forst, W., 1991. Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function, with examples :  $CH_3 + H$  atom,  $CH_3 + CH_3$ . *J. Phys. Chem.* 95 (9), 3612–3620.
- Forst, W., Evans, H., Winkler, C., 1957. The kinetics of nitrogen atom reactions accompanied by catalyzed recombination of atoms. *J. Phys. Chem.* 61 (3), 320–325.
- Friedrichs, G., Davidson, D., Hanson, R., 2002. Direct measurements of the reaction  $H + CH_2O \longrightarrow H_2 + HCO$  behind shock waves by means of Vis-UV detection of formaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (6), 374–386.
- Frost, M., Sharkey, P., Smith, I., 1993. Reaction between OH (OD) radicals and CO at temperatures down to 80 K - Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 97 (47), 12254–12259.
- Fulle, D., Hippler, H., 1997. The temperature and pressure dependence of the reaction  $CH + H_2 \rightleftharpoons CH_3 \rightleftharpoons CH_2 + H$ . *J. Chem. Phys.* 106 (21), 8691–8698.
- Gaedtke, H., Glaenzer, K., Hippler, H., Luther, K., Troe, J., 1972. Addition reactions of oxygen atoms at high pressures. *Proc. Combust. Inst.* 14, 295–303.
- Gehring, M., Hoyer mann, K., Wagner, H., Wolfrum, J., 1971. Die Reaktion von Atomarem Wasserstoff mit Hydrazin. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 75 (12), 1287–1294.
- Gierczak, T., Talukdar, R., Herndon, S., Vaghjiani, G., Ravishankara, A., 1997. Rate coefficients for the reactions of hydroxyl radicals with methane and deuterated methanes. *J. Phys. Chem. A* 101 (17), 3125–3134.
- Gladstone, G., Allen, M., Yung, Y., 1996. Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus* 119 (1), 1–52.
- Glicker, S., Stief, L., 1971. Photolysis of formaldehyde at 1470 and 1236 Å. *J. Chem. Phys.* 54 (7), 2852–2857.
- Gray, P., Thynne, J., 1964. Arrhenius parameters for elementary combustion reactions : H-atom abstraction from N-H bonds. *Proc. Combust. Inst.* 10, 435–443.



- Grotheer, H., Rieckert, G., Walter, D., Just, T., 1988. Reactions of hydroxymethyl and hydroxyethyl radicals with molecular and atomic oxygen. *Proc. Combust. Inst.* 22, 963–972.
- Halpern, J., Miller, G., Okabe, H., 1989. The reaction of CN radicals with cyanoacetylene. *Chem. Phys. Lett.* 155 (4-5), 347–350.
- Hanning-Lee, M., Pilling, M., 1992. Kinetics of the reaction between H-atoms and allyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 24 (3), 271–278.
- Harding, L., Guadagnini, R., Schatz, G., 1993. Theoretical-studies of the reactions  $\text{H} + \text{CH} \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2$  and  $\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2$  using an abinitio global ground-state potential surface for  $\text{CH}_2$ . *J. Phys. Chem.* 97 (21), 5472–5481.
- Hassinen, E., Kalliorinne, K., Koskikallio, J., 1990. Kinetics of reactions between methyl and acetyl radicals in gas phase produced by flash-photolysis of acetic anhydride. *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (7), 741–745.
- Herron, J., 1999. Evaluated chemical kinetics data for reactions of  $\text{N}(^2\text{D})$ ,  $\text{N}(^2\text{P})$ , and  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  in the gas phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (5), 1453–1483.
- Homann, K., Wellmann, C., 1983. Kinetics and mechanism of hydrocarbon formation in the system  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$  at temperatures up to 1300 K. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 87 (7), 609–616.
- Hoobler, R., Leone, S., 1997. Rate coefficients for reactions of ethynyl radical ( $\text{C}_2\text{H}$ ) with HCN and  $\text{CH}_3\text{CN}$  : Implications for the formation of complex nitriles on Titan. *J. Geophys. Res. - Planets* 102 (E12), 28717–28723.
- Hoobler, R., Opansky, B., Leone, S., 1997. Low-temperature rate coefficients for reactions of ethynyl radical ( $\text{C}_2\text{H}$ ) with propane, isobutane, n-butane, and neopentane. *J. Phys. Chem. A* 101 (7), 1338–1342.
- Husain, D., Ioannou, A., 1997. Reactions of atomic carbon,  $\text{C}[2p^2 (^3\text{P}_J)]$ , with dienes and diynes investigated by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (20), 3625–3629.
- Husain, D., Kirsch, L., 1971. Reactions of atomic carbon by kinetic absorption spectroscopy in vacuum ultraviolet. *Trans. Faraday Soc.* 67 (583), 2025–2035.
- Husain, D., Young, A., 1975. Kinetic investigation of ground-state carbon-atoms,  $\text{C}(2^3\text{P}_J)$ . *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 71, 525–531.
- Jamieson, J., Brown, G., Tanner, J., 1970. Reaction of atomic hydrogen with methyl cyanide. *Can. J. Chem. - Rev. Can. Chim.* 48 (23), 3619–3622.
- Jodkowski, J., Ratajczak, E., Fagerstrom, K., Lund, A., Stothard, N., Humpfer, R., Grotheer, H., 1995. Kinetics of the cross reaction between amidogen and methyl radicals. *Chem. Phys. Lett.* 240 (1-3), 63–71.

- Jodkowski, J., Rayez, M., Rayez, J., Berces, T., Dobe, S., 1999. Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3. Reaction of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxyl radicals. *J. Phys. Chem. A* 103 (19), 3750–3765.
- Kelly, N., Heicklen, J., 1978. Rate coefficient for reaction of  $\text{CH}_3\text{O}$  with  $\text{CH}_3\text{CHO}$  at 25 °C. *J. Photochem.* 8 (2), 83–90.
- Kerr, J., Parsonage, M., 1972. Evaluated kinetic data on gas phase addition reactions. Reactions of atoms and radicals with alkenes, alkynes and aromatic compounds. Butterworths, London.
- Kiefer, J., Vondrasek, W., 1990. The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (7), 747–786.
- Kinsman, A., Roscoe, J., 1994. A kinetic-analysis of the photolysis of mixtures of acetone and propylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 26 (1), 191–200.
- Kraus, H., Oehlers, C., Temps, F., Wagner, H., Wolf, M., 1993. Rate constants for the reactions of  $\text{CH}_2(\text{X}^3\text{B}_1)$  with selected alkenes at temperatures between 296 K < T < 728 K. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97 (4), 545–553.
- Lambert, R., Christie, M., Golesworthy, R., Linnett, J., 1968. Mass spectrometric study of reaction of nitrogen atoms with acetaldehyde. *Proc. R. Soc. A* 302 (1469), 167–183.
- Lander, D., Unfried, K., Glass, G., Curl, R., 1990. Rate constant measurements of  $\text{C}_2\text{H}$  with  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{D}_2$ , and  $\text{CO}$ . *J. Phys. Chem.* 94, 7759–7763.
- Laufer, A., Fahr, A., 2004. Reactions and kinetics of unsaturated  $\text{C}_2$  hydrocarbon radicals. *Chem. Rev.* 104 (6), 2813–2832.
- Laufer, A., Gardner, E., Kwok, T., Yung, Y., 1983. Computations and estimates of rate coefficients for hydrocarbon reactions of interest to the atmospheres of the outer Solar System. *Icarus* 56 (3), 560–567.
- Lee, S., Leone, S., 2000. Rate coefficients for the reaction of  $\text{C}_2\text{H}$  with  $\text{O}_2$  at 90 K and 120 K using a pulsed Laval nozzle apparatus. *Chem. Phys. Lett.* 329, 443–449.
- Lellouch, E., Romani, P., Rosenqvist, J., 1994. The vertical distribution and origin of HCN in Neptune atmosphere. *Icarus* 108 (1), 112–136.
- Lesclaux, R., Demissy, M., 1978. Kinetics of gas-phase reactions of  $\text{NH}_2$  radicals with alkane and alkyl radicals. *J. Photochem.* 9 (2-3), 110–112.
- Li, S., Williams, F., 1996. Experimental and numerical studies of two-stage methanol flames. *Proc. Combust. Inst.* 26, 1017 – 1024.
- Linder, D., Duan, X., Page, M., 1996. Thermal rate constants for  $\text{R} + \text{N}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{N}_2\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) determined from multireference configuration interaction and variational transition state theory calculations. *J. Chem. Phys.* 104 (16), 6298–6307.
- Lisy, J., Klemperer, W., 1980. Electric deflection studies of metastable acetylene. *J. Chem. Phys.*

- 72 (7), 3880–3883.
- Marston, G., Nesbitt, F., Stief, L., 1989. Branching ratios in the  $\text{N} + \text{CH}_3$  reaction - Formation of the methylene amidogen ( $\text{H}_2\text{CN}$  radical. *J. Chem. Phys.* 91 (6), 3483–3491.
- Martinotti, F., Welch, M., Wolf, A., 1968. Reactivity of thermal carbon atoms in gas phase. *Chem. Commun.* 3, 115–116.
- Mebel, A., Lin, M., 1999. Prediction of absolute rate constants for the reactions of  $\text{NH}_2$  with alkanes from ab initio G2M/TST calculations. *J. Phys. Chem. A* 103 (13), 2088–2096.
- Mebel, A., Lin, S., Yang, X., Lee, Y., 1997. Theoretical study on the mechanism of the dissociation of benzene. The  $\text{C}_5\text{H}_3 + \text{CH}_3$  product channel. *J. Phys. Chem. A* 101 (36), 6781–6789.
- Miyazaki, S., Takahashi, S., 1968. Reactions of nitrogen atom with methane and with ethylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (6), 1456–1466.
- Miyoshi, A., Matsui, H., Washida, N., 1989. Reaction of acetaldehyde and acetyl radical with atomic and molecular oxygen. *J. Phys. Chem.* 93 (15), 5813–5818.
- Monks, P., Nesbitt, F., Payne, W., Scanlon, M., Stief, L., Shallcross, D., 1995. Absolute rate-constant and product branching ratios for the reaction between H and  $\text{C}_2\text{H}_3$  at  $T = 213$  and  $298$  K. *J. Phys. Chem.* 99 (47), 17151–17159.
- Monks, P., Romani, P., Nesbitt, F., Scanlon, M., Stief, L., 1993. The kinetics of the formation of nitrile compounds in the atmospheres of Titan and Neptune. *J. Geophys. Res.-Planets* 98 (E9), 17115–17122.
- Munk, J., Pagsberg, P., Ratajczak, E., Sillesen, A., 1986. Spectrokinetic studies of  $\text{l-C}_3\text{H}_7$  and  $\text{l-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  radicals. *Chem. Phys. Lett.* 132 (4-5), 417–421.
- Murphy, J., Vakhtin, A., Leone, S., 2003. Laboratory kinetics of  $\text{C}_2\text{H}$  radical reactions with ethane, propane, and n-butane at  $T = 96$ - $296$  K : Implications for Titan. *Icarus* 163 (1), 175–181.
- Nava, D., MitChell, M., Stief, L., 1986. The reaction  $\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2$  - Absolute rate-constant measurement and implication for atmospheric modeling of Titan. *J. Geophys. Res. - Space Physics* 91 (A4), 4585–4589.
- Nesbitt, F., Marston, G., Stief, L., 1990. Kinetic-studies of the reactions of  $\text{H}_2\text{CN}$  and  $\text{D}_2\text{CN}$  radicals with N and H. *J. Phys. Chem.* 94 (12), 4946–4951.
- Nicholas, J., Spiers, A., Martin, N., 1986. Kinetics and mechanism in the decomposition of  $\text{NH}_3$  in a radiofrequency pulse discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 6 (1), 39–51.
- Nizamov, B., Dagdigian, P., 2003. Spectroscopic and kinetic investigation of methylene amidogen by cavity ring-down spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 107 (13), 2256–2263.
- Nizamov, B., Leone, S., 2004. Kinetics of  $\text{C}_2\text{H}$  reactions with hydrocarbons and nitriles in the  $104$ - $296$  K temperature range. *J. Phys. Chem. A* 108 (10), 1746–1752.

- Ohmori, K., Miyoshi, A., Matsui, H., Washida, N., 1990. Studies on the reaction of acetaldehyde and acetyl radicals with atomic hydrogen. *J. Phys. Chem.* 94 (8), 3253–3255.
- Okabe, H., 1978. Photochemistry of small molecules. John Wiley & Sons, New York.
- Opansky, B., Leone, S., 1996a. Low-temperature rate coefficients of  $C_2H$  with  $CH_4$  and  $CD_4$  from 154 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (12), 4888–4892.
- Opansky, B., Leone, S., 1996b. Rate coefficients of  $C_2H$  with  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , and  $H_2$  from 150 to 359 K. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19904–19910.
- Pagsberg, P., Eriksen, J., Christensen, H., 1979. Pulse-radiolysis of gaseous ammonia-oxygen mixtures. *J. Phys. Chem.* 83 (5), 582–590.
- Park, J., Burova, S., Rodgers, A., Lin, M., 1999. Experimental and theoretical studies of the  $C_6H_5 + C_6H_6$  reaction. *J. Phys. Chem. A* 103 (45), 9036–9041.
- Parker, J., Payne, W., Cody, R., Stief, L., 2004. Kinetics of the reaction of atomic hydrogen with cyanoacetylene from  $T = 200$  to 298 K. *J. Phys. Chem. A* 108 (11), 1938–1945.
- Payne, W., Monks, P., Nesbitt, F., Stief, L., 1996. The reaction between  $N(^4S)$  and  $C_2H_3$ : Rate constant and primary reaction channels. *J. Chem. Phys.* 104 (24), 9808–9815.
- Pedersen, J., Opansky, B., Leone, S., 1993. Laboratory studies of low-temperature reactions of  $C_2H$  with  $C_2H_2$  and implications for atmospheric models of Titan. *J. Phys. Chem.* 97, 6822–6829.
- Perry, R., Melius, C., 1984. The rate and mechanism of the reaction of HCN with oxygen atoms over the temperature range 540–900 K. *Proc. Combust. Inst.* 20, 639–646.
- Phillips, L., 1978. Reaction of H with  $C_2N_2$  at pressures near 1 Torr. *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (8), 899–904.
- Piper, L., Donahue, M., Rawlins, W., 1987. Rate coefficients for  $N(^2D)$  reactions. *J. Phys. Chem.* 91 (14), 3883–3888.
- Pitts, W., Pasternack, L., McDonald, J., 1982. Temperature dependence of the  $C_2$  reaction with  $H_2$  and  $CH_4$  and  $C_2$  with  $O_2$ . *Chem. Phys.* 68, 417–422.
- Pravilov, A., Smirnova, L., Vilesov, A., 1991. Kinetics and yield of xenon excitation in active nitrogen, studied by  $CCl_4$  and  $Cl_2$  sensitization techniques. *J. Photochem. Photobiol. A - Chem.* 60 (2), 133–147.
- Reisler, H., Mangir, M., Wittig, C., 1980. Kinetics of free-radicals generated by IR Laser Photolysis. 4. Intersystem crossings and reactions of  $C_2(X^1\Sigma_g^+)$  and  $C_2(a^3\Pi_u)$  in the gaseous-phase. *J. Chem. Phys.* 73 (5), 2280–2286.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Kurylo, M., Huie, R., Orkin, V., Moortgat, G., Ravishankara, A., Kolb, C., Molina, M., Finlayson-Pitts, B., 2003. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14. JPL Publ. 02-25, 1–334.

- Sato, K., Misawa, K., Kobayashi, Y., Matsui, M., Tsunashima, S., Kurosaki, K., Takayanagi, T., 1999. Measurements of thermal rate constants for the reactions of  $N(^2D, ^2P)$  with  $C_2H_4$  and  $C_2D_4$  between 225 and 292 K. *J. Phys. Chem. A* 103 (43), 8650–8656.
- Sayah, N., Li, X., Caballero, J., Jackson, W., 1988. Laser-induced fluorescence studies of CN reactions with alkanes, alkenes and substituted aliphatic species. *J. Photochem. Photobiol. A - Chem.* 45 (2), 177–194.
- Scherzer, K., Claus, P., Karwath, M., 1985. Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus der Addition von Methylradicalen an Vinylacetylen. *Z. Phys. Chemie - Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* 266 (2), 321–328.
- Schofield, K., 1973. Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 25–84.
- Schwanebeck, W., Warnatz, J., 1975. Reaktionen des Butadiins. I. Die Reaktion mit Wasserstoffatomen. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 79 (6), 530–535.
- Seki, K., Yagi, M., He, M., Halpern, J., Okabe, H., 1996. Reaction rates of the CN radical with diacetylene and dicyanoacetylene. *Chem. Phys. Lett.* 258 (5-6), 657–662.
- Shi, J., Barker, J., 1990. Kinetic studies of the deactivation of  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  and  $O(^1D)$ . *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (12), 1283–1301.
- Siese, M., Zetzsch, C., 1995. Addition of OH to acetylene and consecutive reactions of the adduct with  $O_2$ . *Z. Phys. Chemie - Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* 188, 75–89.
- Sillescu, A., Ratajczak, E., Pagsberg, P., 1993. Kinetics of the reactions  $H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$ ,  $H + C_2H_5 \longrightarrow 2 CH_3$  and  $CH_3 + C_2H_5$  products studied by pulse-radiolysis combined with infrared diode-laser spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 201 (1-4), 171–177.
- Sims, I., Queffelec, J., Travers, D., Rowe, B., Herbert, L., Karthauser, J., Smith, I., 1993. Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chem. Phys. Lett.* 211 (4-5), 461–468.
- Sims, I., Smith, I., 1988. Pulsed laser photolysis laser-induced fluorescence measurements on the kinetics of  $CN(\nu = 0)$  and  $CN(\nu = 1)$  with  $O_2$ ,  $NH_3$  and  $NO$  between 294 and 761 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 84, 527–539.
- Slack, M., 1976. Kinetics and thermodynamics of the CN molecule. III. Shock tube measurement of CN dissociation rates. *J. Chem. Phys.* 64 (1), 228–236.
- Slagle, I., Bernhardt, J., Gutman, D., Hanninglee, M., Pilling, M., 1990a. Kinetics of the reaction between oxygen-atoms and allyl radicals. *J. Phys. Chem.* 94 (9), 3652–3656.
- Slagle, I., Gmurczyk, G., Batt, L., Gutman, D., 1990b. Kinetics of the reaction between oxygen atoms and propargyl radicals. *Proc. Combust. Inst.* 23, 115–121.
- Slemr, F., Warneck, P., 1975. Reactions of atomic hydrogen with ketene and acetaldehyde. *Ber.*

- Bunsen-Ges. Phys. Chem. 79 (2), 152–156.
- Stewart, P., Larson, C., Golden, D., 1989. Pressure and temperature-dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to  $2 \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ . Combust. Flame 75 (1), 25–31.
- Stief, L., Nesbitt, F., Payne, W., Kuo, S., Tao, W., Klemm, R., 1995. Rate-constant and reaction channels for the reaction of atomic nitrogen with the ethyl radical. J. Chem. Phys. 102 (13), 5309–5316.
- Stief, L., Payne, W., 1976. Absolute rate parameters for reaction of atomic-hydrogen with hydrazine. J. Chem. Phys. 64 (12), 4892–4896.
- Stoliarov, S., Knyazev, V., Slagle, I., 2000. Experimental study of the reaction between vinyl and methyl radicals in the gas phase. Temperature and pressure dependence of overall rate constants and product yields. J. Phys. Chem. A 104 (43), 9687–9697.
- Stoliarov, S., Knyazev, V., Slagle, I., 2002. Computational study of the mechanism and product yields in the reaction systems  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_3\text{H}_5$  and  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ . J. Phys. Chem. A 106 (30), 6952–6966.
- Stoithard, N., Humpfer, R., Grotheer, H., 1995. The multichannel reaction  $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$  at ambient temperature and low pressures. Chem. Phys. Lett. 240 (5-6), 474–480.
- Suzuki, T., Shihira, Y., Sato, T., Umamoto, H., Tsunashima, S., 1993. Reactions of  $\text{N}(^2\text{D})$  and  $\text{N}(^2\text{P})$  with  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$ . J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (7), 995–999.
- Teng, L., Jones, W., 1972. Kinetics of reactions of hydrogen atoms with ethylene and vinyl fluoride. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 68 (7), 1267–1277.
- Toublanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. Icarus 113 (1), 2–26.
- Tsai, C., McFadden, D., 1990. Gas-phase atom-radical kinetics of N-atom and O-atom reactions with CF and  $\text{CF}_2$  radicals. Chem. Phys. Lett. 173 (2-3), 241–245.
- Tsang, W., 1987. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 2. Methanol. J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (3), 471–508.
- Tsang, W., 1988. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 3. Propane. J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (2), 887–952.
- Tsang, W., 1991. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 5. Propene. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (2), 221–273.
- Tsang, W., 1992. Chemical kinetic database for propellant combustion - Reactions involving CN, NCO, and HNC. J. Phys. Chem. Ref. Data 21 (4), 753–791.
- Tsang, W., Hampson, R., 1986. Chemical kinetic database for combustion chemistry. 1. Methane and related-compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data 15 (3), 1087–1279.

- Tully, J., 1975. Reactions of  $O(^1D)$  with atmospheric molecules. *J. Chem. Phys.* 62 (5), 1893–1898.
- Umemoto, H., Terada, N., Tanaka, K., Oguro, S., 2000. Deactivation processes of highly excited atomic nitrogen,  $N(2p^23p\ ^2S)$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (15), 3425–3428.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001a. Kinetics of  $C_2H$  radical reactions with ethene, propene and 1-butene measured in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  and  $296$  K. *Chem. Phys. Lett.* 348 (1-2), 21–26.
- Vakhtin, A., Heard, D., Smith, I., Leone, S., 2001b. Kinetics of reactions of  $C_2H$  radical with acetylene,  $O_2$ , methylacetylene, and allene in a pulsed Laval nozzle apparatus at  $T = 103$  K. *Chem. Phys. Lett.* 344 (3-4), 317–324.
- Vuitton, V., Gee, C., Raulin, F., Bénilan, Y., Crépin, C., Gazeau, M., 2003. Intrinsic lifetime of metastable excited  $C_4H_2$  : Implications for the photochemistry of  $C_4H_2$  in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (13), 847–852.
- Wagner, H., Zellner, R., 1972a. Reaktionen von Wasserstoffatomen mit ungesättigten  $C_3$  Kohlenwasserstoffen. II. Die Reaktion von H Atomen mit Methylacetylen. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 76 (6), 518–525.
- Wagner, H., Zellner, R., 1972b. Reaktionen von Wasserstoffatomen mit ungesättigten  $C_3$  Kohlenwasserstoffen. III. Die Reaktion von H Atomen mit Allen. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 76 (7), 667–672.
- Wang, B., Hou, H., Yoder, L., Muckerman, J., Fockenberg, C., 2003. Experimental and theoretical investigations on the methyl-methyl recombination reaction. *J. Phys. Chem. A* 107 (51), 11414–11426.
- Wang, H., Frenklach, M., 1994. Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals. *J. Phys. Chem.* 98 (44), 11465–11489.
- Wang, H., Frenklach, M., 1997. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combust. Flame* 110 (1-2), 173–221.
- Warnatz, J., 1984. Rate coefficients in the C/H/O system. Dans : *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, pp. 197–360.
- Weissman, M., Benson, S., 1988. Rate parameters for the reactions of  $C_2H_3$  and  $C_4H_5$  with  $H_2$  and  $C_2H_2$ . *J. Phys. Chem.* 92 (14), 4080–4084.
- Westmoreland, P., Dean, A., Howard, J., Longwell, J., 1989. Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *J. Phys. Chem.* 93 (25), 8171–8180.
- Whyte, A., Phillips, L., 1983. Rate of reaction of N with CN ( $\nu = 0.1$ ). *Chem. Phys. Lett.* 98 (6), 590–593.

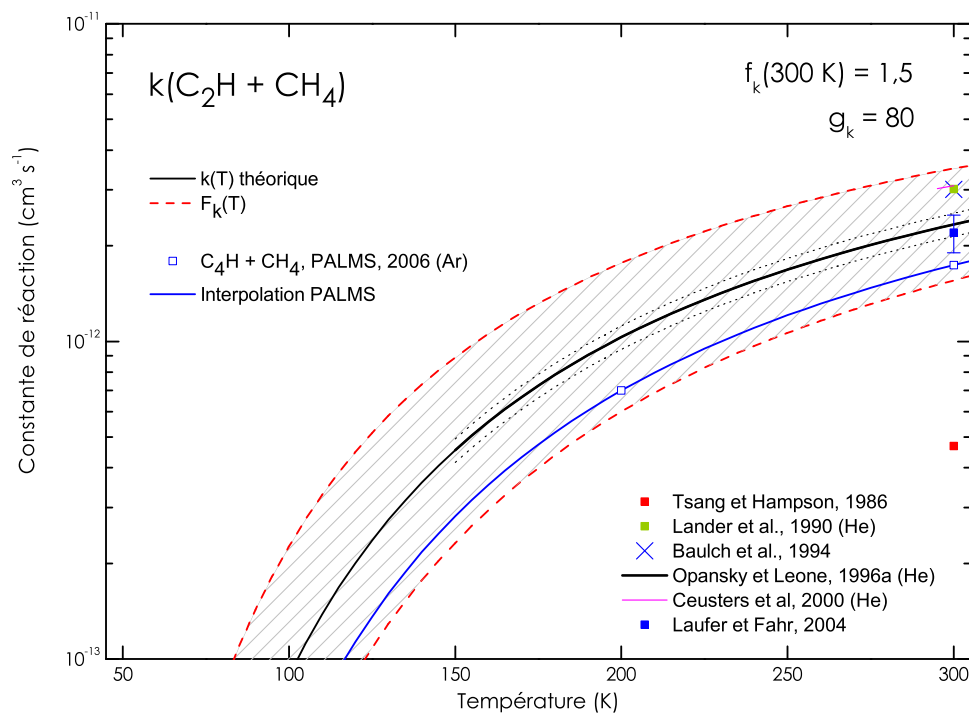
- Whytock, D., Payne, W., Stief, L., 1976. Rate of reaction of atomic hydrogen with propyne over an extended pressure and temperature-range. *J. Chem. Phys.* 65 (1), 191–195.
- Wilson, E., Atreya, S., 2003. Chemical sources of haze formation in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 51 (14-15), 1017–1033.
- Wilson, E., Atreya, S., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res. - Planets* 109 (E6), E06002.
- Yang, D., Yu, T., Lin, M., Melius, C., 1992a. CN radical reactions with hydrogen-cyanide and cyanogen - Comparison of theory and experiment. *J. Chem. Phys.* 97 (1), 222–226.
- Yang, D., Yu, T., Wang, N., Lin, M., 1992b. Temperature-dependence of cyanogen radical reactions with selected alkanes - CN reactivities towards primary, secondary and tertiary C-H bonds. *Chem. Phys.* 160 (2), 307–315.
- Yee Quee, M., Thynne, J., 1968. Pressure dependence of the decomposition of the isopropoxyl radical. *J. Phys. Chem.* 72 (8), 2824–2831.
- Yu, T., Yang, D., Lin, M., 1993. Kinetics of CN radical reactions with formaldehyde and 1,3,5-trioxane. *Int. J. Chem. Kinet.* 25 (12), 1053–1064.
- Yu, Y., Li, S., Xu, Z., Li, Z., Sun, C., 1998. An ab initio study on the reaction  $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$ . *Chem. Phys. Lett.* 296 (1-2), 131–136.
- Yung, Y., 1987. An update of nitrile photochemistry on Titan. *Icarus* 72 (2), 468–472.
- Yung, Y., Allen, M., Pinto, J., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (3), 465–506.
- Zabarnick, S., Fleming, J., Lin, M., 1986. Temperature dependence of CH radical reactions with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_2\text{O}$ . *Proc. Combust. Inst.* 21, 713–719.
- Zabarnick, S., Fleming, J., Lin, M., 1989. Kinetics of methylidyne  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$  radical reactions with ammonia and methylamines. *Chem. Phys.* 132 (3), 407–411.
- Zabarnick, S., Lin, M., 1989. Kinetics of  $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+)$  radical reactions with HCN, BrCN and  $\text{CH}_3\text{CN}$ . *Chem. Phys.* 134 (1), 185–191.
- Zwier, T., Allen, M., 1996. Metastable diacetylene reactions as routes to large hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Icarus* 123 (2), 578–583.

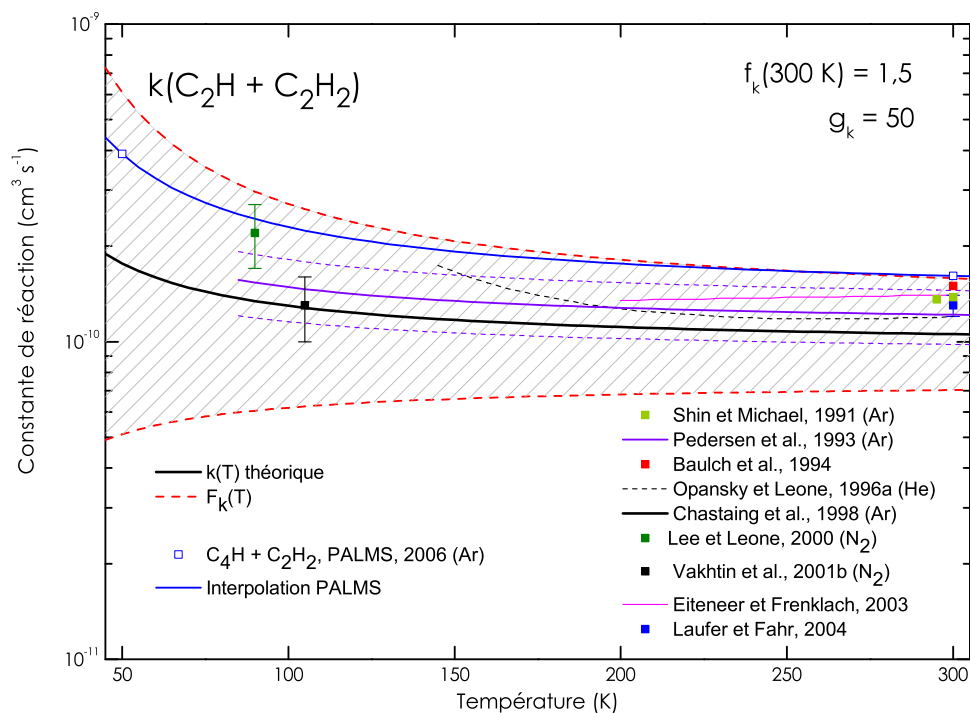
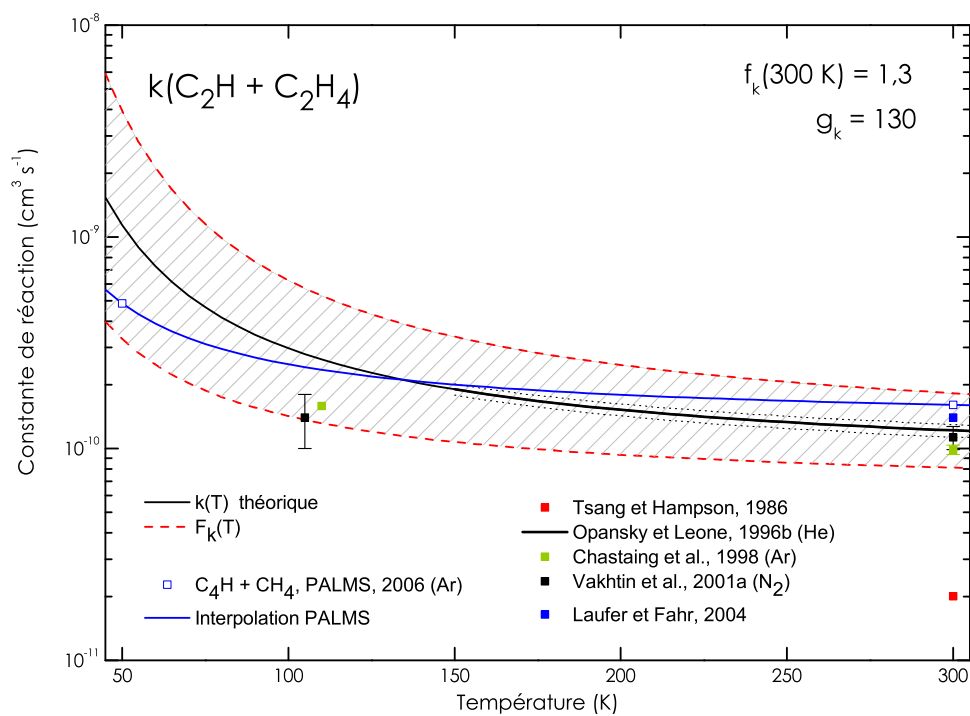


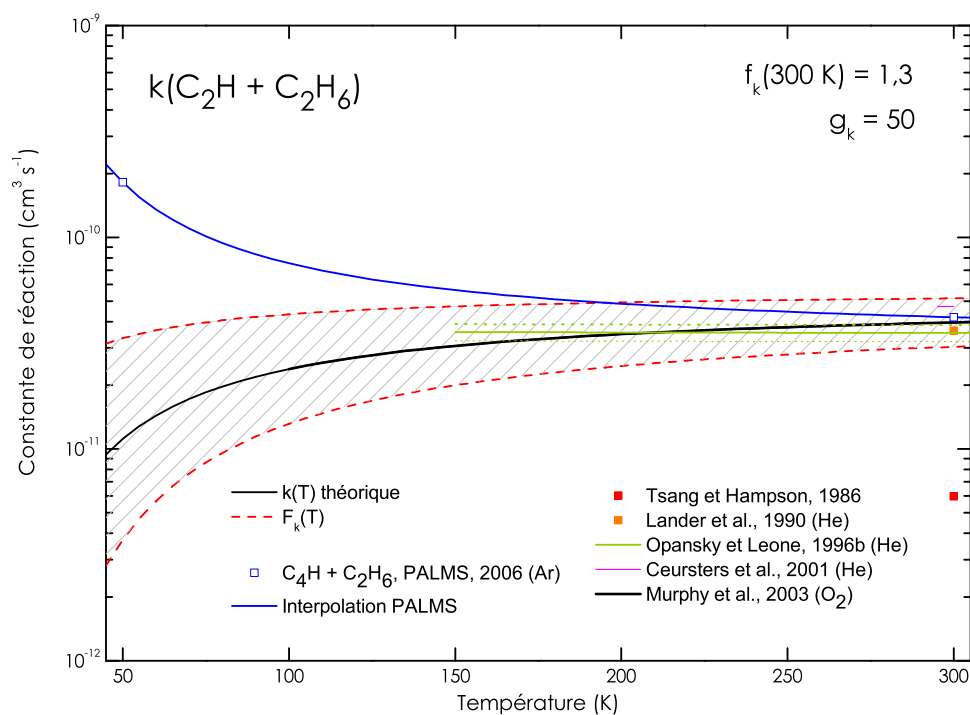
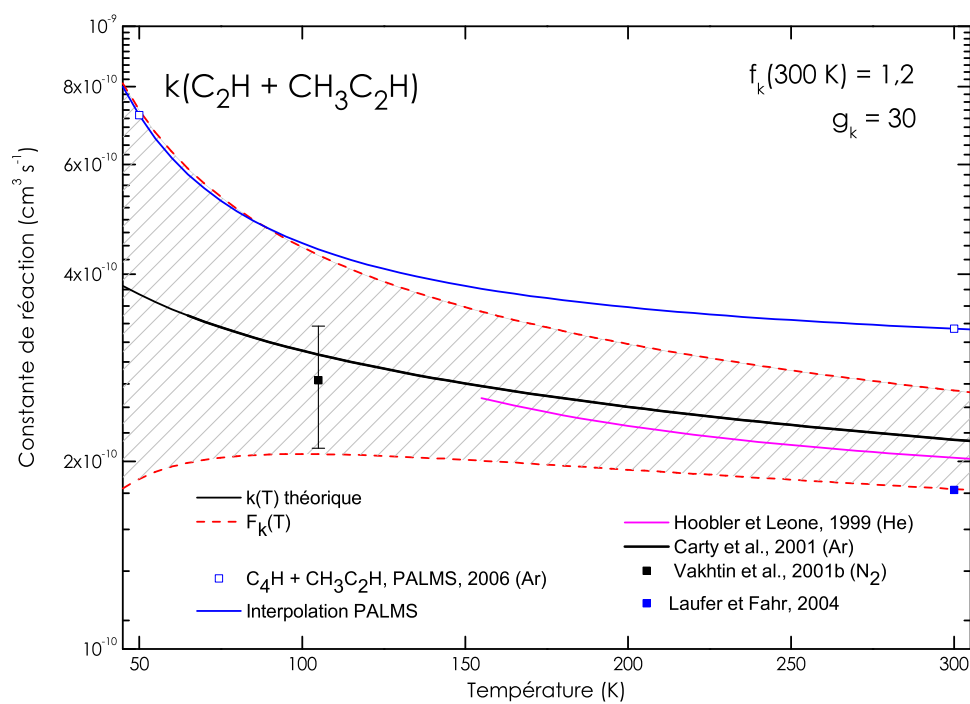


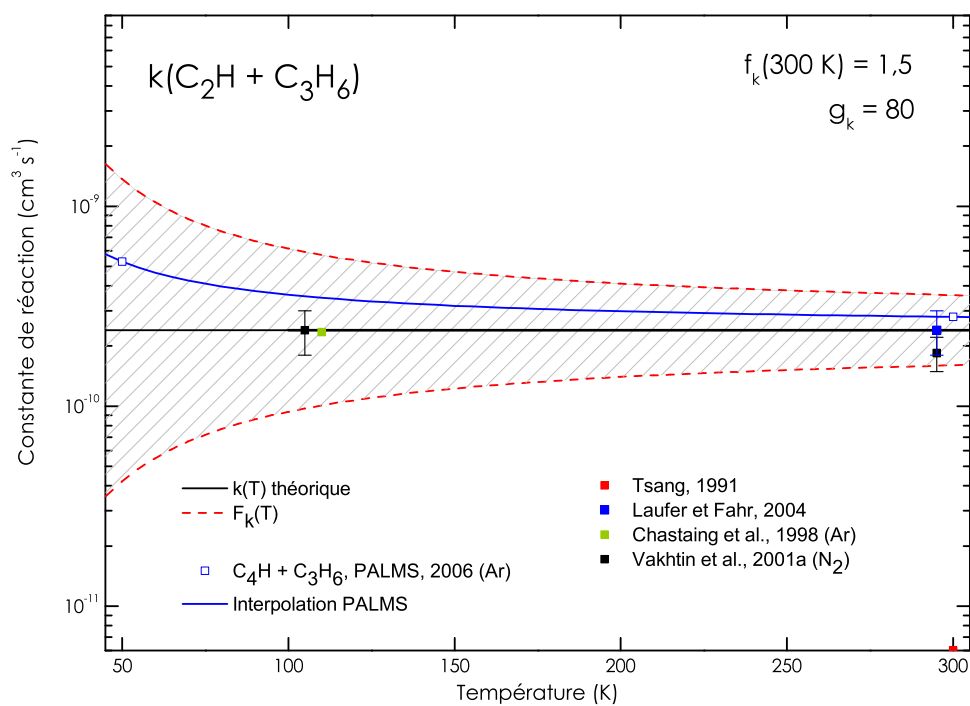
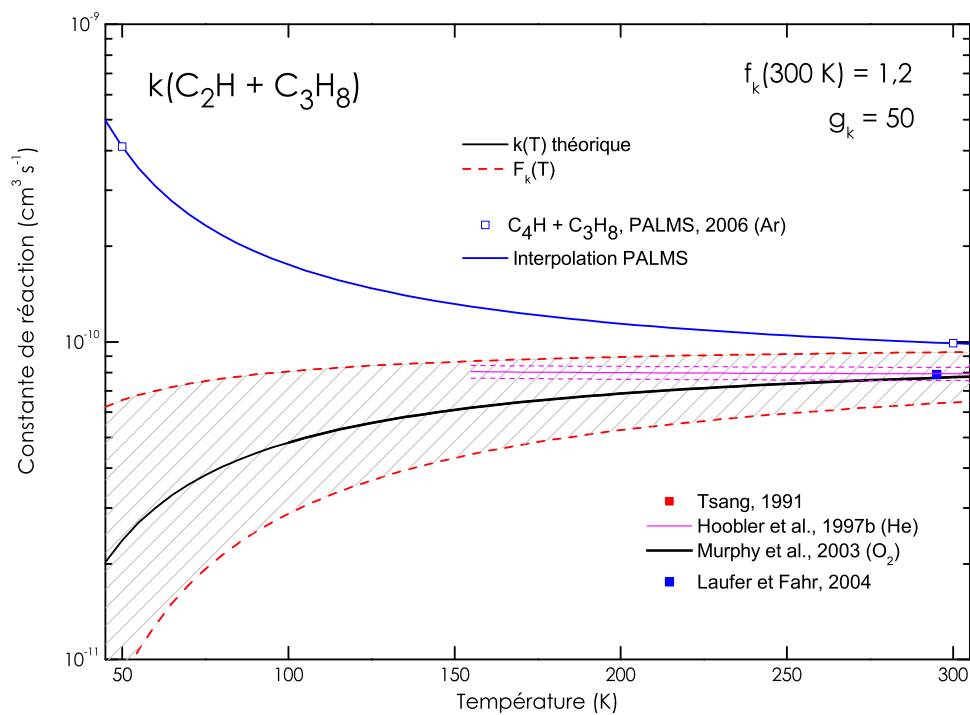
## Annexe E

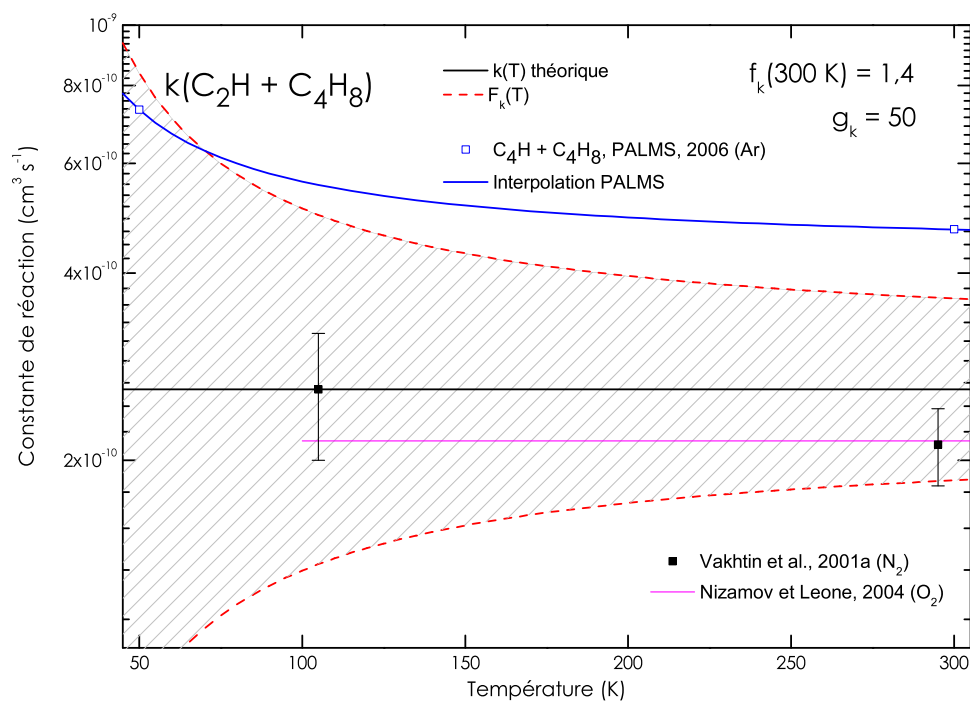
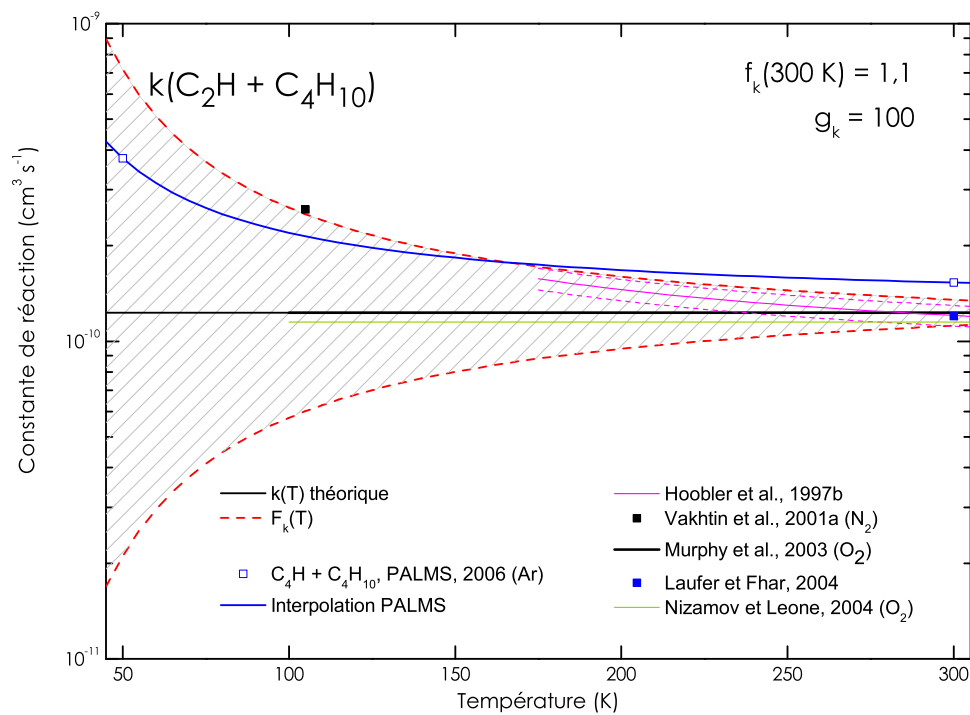
### Réactions $\text{C}_2\text{H}$ + hydrocarbures

FIG. E.1: *Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + CH_4$*

FIG. E.2: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_2H_2$ FIG. E.3: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_2H_4$

FIG. E.4: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_2H_6$ FIG. E.5: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + CH_3C_2H$

FIG. E.6: *Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_3H_6$* FIG. E.7: *Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_3H_8$*

FIG. E.8: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_4H_8$ FIG. E.9: Constante de vitesse de la réaction  $C_2H + C_4H_{10}$

## Annexe F

### Autres publications

- 1 Romanzin, C., Gazeau, M.-C., Bénilan, Y., Hébrard, E., Jolly, A., Raulin, F., Boyé-Péronne, S., Douin, S., Gauyacq, D., 2005. Methane photochemistry : A brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations. *Adv. Space Res.* 36, 258-267.
- 2 Raulin, F., Bénilan, Y., Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Hébrard, E., Jolly, A., Nguyen, M.-J., Romanzin, C., Sternberg, R., 2006. The new Titan : an astrobiological perspective. Dans : Hoover, R. B., Levin, G. V., Rozanov, A. Y. (Éds), *Proceedings of SPIE : Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology IX*. Vol. 6309.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Advances in Space Research 36 (2005) 258–267

ADVANCES IN  
SPACE  
RESEARCH  
(a COSPAR publication)[www.elsevier.com/locate/asr](http://www.elsevier.com/locate/asr)

## Methane photochemistry: A brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations

C. Romanzin <sup>a,\*</sup>, M.-C. Gazeau <sup>a</sup>, Y. Bénilan <sup>a</sup>, E. Hébrard <sup>a</sup>, A. Jolly <sup>a</sup>, F. Raulin <sup>a</sup>,  
S. Boyé-Péronne <sup>b</sup>, S. Douin <sup>b</sup>, D. Gauyacq <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris 12 & 7 – 61, av. du G<sup>ral</sup> de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Photo-Physique Moléculaire, Université Paris 11 – bât. 210, 91405 Orsay Cedex, France

Received 29 October 2004; received in revised form 21 March 2005; accepted 22 March 2005

### Abstract

As methane is the main precursor of Titan's chemistry, its photolytic behaviour is of great importance for the understanding of Titan's atmospheric system. Thus, the main purpose of this paper is to present a critical review about available laboratory methane photolysis results. The way these results are further exploited in photochemical models of Titan's atmosphere is also discussed, as those models may lead to different and sometimes contradictory conclusions. Following this literature discussions, pertinent aspects of a new experimental project for a re-examination of methane photochemistry in the frame of new Titan's atmospheric simulations are also described.

© 2005 COSPAR. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Methane photolysis; Titan; Atmosphere; Photochemical models; Atmospheric simulations

### 1. Introduction

Titan is the only satellite in the solar system that presents a dense atmosphere. Essentially composed of nitrogen and a few percentage of methane, its composition also reveals the existence of a complex organic chemistry leading to the formation of numerous nitriles and hydrocarbon molecules among which key compounds for prebiotic chemistry such as hydrogen cyanide.

The chemical evolution of its atmosphere is essentially driven by the photolysis and the electron impact dissociation of nitrogen and methane molecules. So, a good understanding of those primary processes is decisive to succeed in modeling satisfactorily the chemical processes taking place in Titan's atmospheric system.

In this paper, our interest will focus exclusively on the methane photolytic decomposition. A critical review about methane photolysis at Lyman- $\alpha$  (121.6 nm) will be presented first and followed by a discussion on the way methane photodissociation is described in photochemical models. To conclude, new experimental approaches currently developed in our labs and dedicated to the exploration of methane photochemistry will be described.

### 2. CH<sub>4</sub> photolysis

The electronic absorption spectrum of methane lies in the vacuum ultraviolet (VUV) region at wavelengths shorter than 140 nm, thus Lyman- $\alpha$  is the most intense incident radiation susceptible to be absorbed by methane in the high atmosphere. Therefore experimental photodissociation data at this wavelength are essential for studies aiming at a good atmospheric representative-

\* Corresponding author. Tel.: +33 145 171 537.

E-mail address: [romanzin@lisa.univ-paris12.fr](mailto:romanzin@lisa.univ-paris12.fr) (C. Romanzin).

ness. For this reason, our remarks will concern dissociation by 10.2 eV (Lyman- $\alpha$ ) photons or close to only. Actually, the following paragraphs consist of a compilation and analysis of different results obtained by various workers, in order to determine and classify the different photolytic decomposition pathways of methane in the Lyman- $\alpha$  wavelength region. The electronic transition expected for such an energy is  $^1T_2 \leftarrow ^1A_1$  that corresponds to the  $3s a_1 \leftarrow 1t_2$  electron promotion. The energetically allowed channels accessible with 10.2 eV photons are listed in Table 1. Among those channels, two possibilities can be ruled out since they are precluded because of spin conservation. Thus, seven possibilities remained to be considered.

### 2.1. Experiments in photolysis cells

In most experiments that have been performed in photolysis cells, a krypton lamp has been used as the light source (Milligan and Jacox, 1967; Laufer and McNesby, 1968; Hellner and Vermeil, 1970; Gorden and Ausloos, 1967; Hellner et al., 1971; Rebbert and Ausloos, 1972/73). The cell filled either with pure  $CH_4$  or  $CD_4$  or with  $CH_4$ – $CD_4$  mixtures is thus irradiated by the Kr resonance line at 123.6 nm. This emission corresponds to an energy of 10.0 eV. Other deuterated compounds have been used by some authors (Mahan and Mandal, 1962; Milligan and Jacox, 1967). The conclusions on primary decomposition processes are based mainly on results obtained from analysis of stable end-products by means of chromatography or/and mass spectrometry. Several outstanding points concerning

the different fragmentation pathways can be distinguished from those studies.

#### 2.1.1. Methylene photofragment, $CH_2$

Most of the first studies mentioned  $CH_2$  as a major product. Mahan and Mandal (1962) have indeed suggested that elimination of molecular hydrogen via ( $J_2$ ) was the most important primary photochemical process, even though they admitted that it was not the only one. Gorden and Ausloos (1967) study strengthened this hypothesis, also supported by further arguments established by Laufer and McNesby (1968). These latter succeeded in determining the total quantum yield of molecular hydrogen formation,  $\Phi_{H_2}$ , and, the percentage of  $H_2$  directly formed by molecular elimination,  $^{mol}\Phi_{H_2}$ . According to their results:  $\Phi_{H_2} = 0.74$  and about 73% of the total molecular hydrogen detected is derived from direct elimination. One can then estimate  $^{mol}\Phi_{H_2} = 0.58$  thus reinforcing the probability for ( $J_2$ ) and ( $J_5$ ) to occur. So, ( $J_2$ ) and hence  $CH_2$  seem to prevail on other channels and photofragments as it has been underlined by Slanger and Black (1982) (see Table 2). However, the conclusions of Braun and colleagues (1967) about the predominance of ( $J_2$ ) are opposite. In their opinion, this fragmentation is the less probable unlike ( $J_5$ ) whose non-negligible role has been put forward too by Hellner and Vermeil (1970).

#### 2.1.2. Methylidyne photofragment, $CH$

Different works have pointed out the presence of CH in methane photolysis experiments. Braun et al. (1966), in an attempt to investigate the processes taking place in the VUV flash photolysis have been the first to detect CH radical directly via its  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  and  $A^2\Delta - X^2\Pi$  transitions in absorption. They could not conclude on its origin but they suggested that it was produced in a larger amount than  $CH_2$ . Gorden and Ausloos (1967) added that the primary dissociation channel ( $J_5$ ) must be responsible for a significant fraction of CH radicals rather than a secondary fragmentation of  $CH_2$  (Eq. (1)) and  $CH_3$  radicals (Eq. (2)):



However this hypothesis of a subsequent fragmentation of methylene radicals leading to methylidyne (Eq. (1)) has been suggested by Laufer and McNesby (1968) as an additional way to produce CH according to the excess energy for ( $J_2$ ) (see Table 1). Finally, the importance of CH among all the photofragments has been evaluated by Rebbert and Ausloos (1972/73) who measured  $\Phi_{CH} = 0.059$ . This low value is in agreement with the low probability of ( $J_5$ ) suggested by Slanger and Black (1982) (see Table 2).

Table 1  
Energetically allowed channels at 10.2 eV (adapted from Cook et al. (2001))

$CH_4 + h\nu \rightarrow \dots$	thermodynamic thresholds (eV)	$\Delta E$ (eV)	reaction n°
$CH_3 (X^2A_2'') + H$	4.47	5.73	<b>J<sub>1</sub></b>
$CH_2 (X^3B_1) + H_2$	4.62	5.58	
$CH_2 (a^1A_1) + H_2$	5.01	5.19	<b>J<sub>2a</sub></b>
$CH_2 (b^1B_1) + H_2$	6.04	4.16	<b>J<sub>2b</sub></b>
$CH_2 (X^3B_1) + 2H$	9.14	1.06	<b>J<sub>3</sub></b>
$CH_2 (a^1A_1) + 2H$	9.53	0.67	<b>J<sub>4</sub></b>
$CH (X^2\Pi) + H + H_2$	9.06	1.14	<b>J<sub>5</sub></b>
$C (^3P) + 2H_2$	8.01	2.19	
$C (^1D) + 2H_2$	9.27	0.93	<b>J<sub>6</sub></b>

Shaded areas indicate that the decomposition pathway considered is not spin conserving. Note that in the text any reference to ( $J_2$ ) must be understood as ( $J_{2a} + J_{2b}$ ).

Table 2

Relative contributions of the CH<sub>4</sub> dissociation product channels after photoexcitation in the Lyman- $\alpha$  wavelength region

	$\Phi_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\Phi_{\text{H}_2}^{\text{b}}$	$J_1$	$J_{2a}$	$J_{2b}$	$J_3$	$J_4$	$J_5$
Slanger and Black, 1982	1.16	/	–	–	+		+	–
Mordaunt et al., 1993 <sup>†</sup> <i>scenario 1</i>	1.0	0.24	0.51	0.24	/	0.05 + 0.20		0.00 + 0.00
Mordaunt et al., 1993 <sup>†</sup> <i>scenario 2</i>	1.0	0.51	0.49	0.00	/	$\sim 0 + \sim 0$		0.28 + 0.23
Heck et al., 1996	(0.77)	0.33	0.66	0.22	/	$\sim 0$		0.11
Brownsword et al., 1997	0.47	0.60	0.38	0.52	/	0.01		0.08
Wang et al., 2000	(0.47)	0.654	0.291	0.584	/	/	0.055	0.07

Shaded line indicates that the experiment has been performed in collisional conditions unlike the others and is just mentioned for comparison.

<sup>a</sup> The values for  $\Phi_{\text{H}}$  correspond to experimental determinations except when the figures are between brackets, then it corresponds to  $(J_1) + 2(J_3) + 2(J_4) + (J_5)$ .<sup>b</sup> The values for  $\Phi_{\text{H}_2}$  correspond only to  $(J_{2a}) + (J_5)$  and not to an experimental determination.<sup>†</sup> The figures in italic correspond to:  $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^{**} + \text{H} \rightarrow {}^3,1\text{CH}_2 + 2\text{H}$  for  $(J_3)$  and  $(J_4)$ , and to:  $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^{**} + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$  for  $(J_5)$ . These sequential contributions must be added to the direct contributions.

Considering those results, it appears that even though CH must be present, its origin is ambiguous. The problem is to know whether CH is formed by a primary process ( $J_5$ ) or by a subsequent unimolecular decay of another photofragment like CH<sub>2</sub> and/or CH<sub>3</sub>. However, if we sum  $\Phi_{\text{CH}}$  and  $\Phi_{\text{CH}_3}$  (see next paragraph), it appears that those fragments can account only for 16% of the total branching ratio, so that CH<sub>2</sub> must be predominant.

### 2.1.3. Methyl photofragment, CH<sub>3</sub>

Braun et al. (1967) were the first to propose a primary dissociation scheme where ( $J_1$ ) was the second most probable dissociation channel, making CH<sub>3</sub> the most abundant primary fragment after CH. This was supported by ab initio calculations from Karplus and Bersohn (1969) who pointed out that a C<sub>3v</sub> deformation type would lead to the fragmentation pathway ( $J_1$ ). Nevertheless, the evolution of CH<sub>3</sub> radicals is very uncertain since the energy in excess, released in the fragmentation after Lyman- $\alpha$  photolysis, is quite important (see Table 1). Thus, Ausloos and colleagues (Gorden and Ausloos, 1967; Rebbert and Ausloos, 1972/73) evoked the possibility of a secondary fragmentation leading to the production of CH radicals (Eq. (2)), whereas Laufer and McNesby (1968) suggested that it could lead to CH<sub>2</sub> (Eq. (3)).



Few years later, Hellner and Vermeil (1970) evaluated the quantum yield for the CH<sub>3</sub> radical production,  $\Phi_{\text{CH}_3}$ , and found it to be negligible ( $\Phi_{\text{CH}_3} = 0.1$ ), in agreement with Lindholm's (1970) calculations which estimated the formation of methyl radical as highly improbable on the basis of symmetry considerations. Further results (Hellner et al., 1971; Slanger and Black, 1982), confirmed the low probability for ( $J_1$ ) to occur.

To complete this review on methane photodecomposition, one must not forget to quote the determination of the atomic hydrogen quantum yield,  $\Phi_{\text{H}}$ , by Slanger and Black (1982) at Lyman- $\alpha$ . They found  $\Phi_{\text{H}} = 1.16$  and reached the conclusion that atomic hydrogen is essen-

tially formed following ( $J_3$ ) and ( $J_4$ ) channels. It is noticeable too, that Braun et al. (1967) and Rebbert and Ausloos (1972/73) have been the only ones to take ( $J_6$ ) into consideration, others considering this channel as unlikely to occur.

As a conclusion, one must keep in mind that the results discussed above were determined in collisional conditions and by means of correlations between stable end-products and supposed primary processes. One might then have some doubts about the primary nature of the probed processes because a significant part of information is lost due to collisional effects. Nevertheless, these were the only data available when the first models of Titan's atmosphere were created (see Section 3 for more details).

### 2.2. Collision free experiments

To solve the problems concerning the nature of the probed processes and improve our knowledge about methane VUV photodissociation, further experiments have been carried out. They consisted of irradiations of pure CH<sub>4</sub> and/or pure CD<sub>4</sub> at Lyman- $\alpha$  performed in collision free conditions. In most cases, methane was introduced in the photolysis zone of the experimental device through a jet. The primary processes were probed directly by detection of primary photofragments with techniques such as time of flight spectroscopy (TOF) and Doppler line profile measurements.

Mordaunt and colleagues (1993) have been the first to investigate methane photolysis in the conditions described above. They measured and analysed the kinetic energy distribution of atomic hydrogen formed during photodissociation (see Table 1 for the corresponding channels). They observed two populations of hydrogen atoms: a fast one and a slow one. According to them, the fast channel corresponds to hydrogen atoms formed concomitantly with CH<sub>3</sub>(X<sup>2</sup>A<sub>2</sub>')( $J_1$ ), whereas the slow H atoms are formed via three body fragmentation processes such as ( $J_3$ ), ( $J_4$ ) and ( $J_5$ ) (see Table 1 for the corresponding excess energy). They also suggested that a

fraction of these slow atoms comes from a subsequent decay of  $\text{CH}_3^{**}$  radicals. The same observation concerning the energetic distinction between H atoms has also been reported by Heck and coworkers (1996). They evaluated that the fast channel accounts for 87% of the total H atoms and considered secondary fragmentation (Eq. (3)) and contribution from ( $J_5$ ), ( $J_3$ ) and ( $J_4$ ) as responsible for the remaining 13%. In addition, they examined the  $\text{H}_2$  distribution after absorption of two UV photons in the 210–230 nm range. They found a bimodal distribution and suggested that the fast  $\text{H}_2$  comes from ( $J_2$ ) dissociation pathway, whereas the slow ones might be formed through ( $J_5$ ) and by secondary fragmentation of  $\text{CH}_3^{**}$  (Eq. (2)). A more recent study by Wang and Liu (1998) confirmed the existence of two kinds of H atoms distinguishable according to the fragmentation processes implied in their formation, but these latter did not conclude on the concerted or sequential character of those dissociations. Nevertheless they discussed about the radiationless pathways involved in ( $J_1$ ) fragmentation.

In order to better understand this photolytic behaviour, Mebel and colleagues (1997) have carried out a comprehensive theoretical study on ( $^1\text{T}_2$ ) and ( $^3\text{T}_2$ ) excited states of methane. They discussed on the different dissociation pathways and, according to their results, formation of fast H atoms and of  $\text{CH}_3(\text{X}^2\text{A}_2'')$  could be explained either by an internal conversion or by an intersystem crossing process. Cook and colleagues (2001) performed complementary ab initio calculations in which they described the possible fragmentation pathways from a mechanistic and dynamic point of view. They also carried out an experimental study and their general conclusions strengthened Wang and Liu's remarks (1998).

With the development of experimental setups adequate to work in collision free conditions, new determinations of atomic hydrogen quantum yields have become possible. In fact, it was another outstanding point of Mordaunt and co-workers (1993) study: they found  $\Phi_{\text{H}} = 1.0^{+0.6}_{-0.4}$ , in accordance with Slanger and Black's (1982) previous value ( $\Phi_{\text{H}} = 1.16$ ). But, the reinvestigation of the atomic hydrogen quantum yield by Brownsword et al. (1997), performed in very similar conditions, led to a much smaller value than the one reported by Mordaunt et al. (1993):  $\Phi_{\text{H}} = 0.47 \pm 0.11$ . To explain this difference, Brownsword et al. (1997) attributed a larger importance to ( $J_2$ ) channel leading exclusively to  $\text{H}_2$  than Mordaunt et al. (1993) did (see Table 2).

Finally, considering former and new data acquired by means of these comprehensive studies, several authors proposed some photodissociation schemes which are summarized in Table 2. Mordaunt and colleagues (1993) proposed two scenarios to rationalize the photolytic decomposition they observed, the distinguishing

features between the two scenarios being the needed activation energy and the symmetry of the transition state. In scenario 1,  $\text{CH}_3^{**}$  leads exclusively to the formation of  $\text{CH}_2$  radicals (Eq. (3)), while in scenario 2 it leads both to CH and  $\text{CH}_2$  radicals, (Eqs. (2) and (3)). But, independently from the chosen scenario, it appears that the simple C–H bond-breaking process ( $J_1$ ) is the predominant channel. Anyway, these scenarios are limiting cases, it means that the real situation should be somewhere in between the two cases. The same remark applies for the values reported by Heck et al. (1996). In fact, they have just established proportionality relations between the different channels where ( $J_1$ ) largely prevails, thus the set of branching ratios presented in Table 2 has been crudely stated without considering any contributions from ( $J_3$ ) and ( $J_4$ ) channels. Brownsword et al. (1997) combined their new  $\Phi_{\text{H}}$  value with available literature ones to determine the relative contributions of the different channels to methane photodissociation and concluded that ( $J_2$ ) and ( $J_1$ ) play the major roles in the fragmentation process. But the most complete determination of quantum yields until now has been performed by Wang and co-workers (2000). By means of multiple experiments, the authors succeeded in drawing up a whole set of branching ratios. In addition, they brought experimental evidence that  $\text{CH}_2$  is formed in the ( $\text{a}^1\text{A}_1$ ) state, thus confirming earlier theoretical (Karplus and Bersohn, 1969; Lee and Janoschek, 1979) and experimental (Masanet and Vermeil, 1975; Lee and Chiang, 1983) studies.

Several features can be discussed from previous results. It appears that whereas the fragmentation following the ( $J_1$ ) pathway was first believed as unlikely, new experimental data revealed that it is in fact one of the two main decomposition processes with ( $J_2$ ) whose importance was already shown in former studies. Concerning methylidyne radical, its presence is not questioned but its weak abundance, already noticed by Rebert and Ausloos (1972/73), tends to be confirmed by the different values found for ( $J_5$ ) branching ratio. Another issue is the evolution of methyl radicals since their secondary fragmentation is often presented as an alternative source for CH and  $\text{CH}_2$  radicals. This sequential decomposition of methane makes its photolysis even more complex to understand because it becomes difficult to really identify the primary products. Both primary and sequential processes are important and should be taken into account for a realistic simulation of Titan's atmosphere. So far, the only consensus established on methane photodissociation at Lyman- $\alpha$  concerns the electronic state in which methylene fragments are produced. Indeed, several studies, Masanet and Vermeil (1975), Lee and Chiang (1983), Wang et al. (2000), clearly concluded that  $\text{CH}_2$  is formed in the ( $\text{a}^1\text{A}_1$ ) state. We can also point out that there are few experimental data deduced from the direct analysis of

hydrocarbon fragments. The main reason is that the detection is quite complex but it may be a complementary way to fully understand methane VUV photolysis.

### 3. Photochemical models

Numerous theoretical models have been built to explain and predict the chemical evolution of species in methane-rich atmospheres. All these models consider a straightforward photochemical scheme initiated by methane photolysis followed by radical–radical and radical–molecule reactions that eventually lead to the formation of complex hydrocarbons. This paragraph illustrates how the knowledge of the possible photofragment branching ratios has influenced the description of CH<sub>4</sub> chemistry in models. We will focus our review on photochemical models of Titan's atmosphere. For the first time, we give a compilation of all determined profiles of computed mixing ratios as a function of altitude (Fig. 1). Then, we will be able, on one hand, to comment on how the theoretical data obtained by the available photochemical models fit the observations (ISO data for hydrocarbons, Coustenis et al., 2003) and, on the other hand, to compare the output of models themselves.

A model for Jupiter's atmosphere, mainly composed of hydrogen and a few percentage of methane, has been first developed by Strobel (1969) and adapted few years later to simulate Titan's atmosphere (Strobel, 1974). Allen et al. (1980) updated the chemical part of this first model with the inclusion of the catalytic dissociation of CH<sub>4</sub> by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and the formation of polyynes as the precursory molecules for the haze layer on Titan. In the light of the scientific findings from the Voyager mission, in particular the predominance of nitrogen, Strobel (1982) constructed an updated model for hydrocarbons taking into account, for the first time, the photochemistry of N<sub>2</sub>. Those early models, are incomplete because of the fact that methane chemistry was still poorly documented. For this reason <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> radical was considered as the main product of the methane photolysis at Lyman-α.

A year later, a one dimensional (1D) model of Titan's atmosphere was published (Yung et al., 1984). On the basis of a compilation of experimental studies on methane photolysis at Lyman-α (among others: Laufer and McNesby, 1968; Rebbert and Ausloos, 1972/73; Slanger and Black, 1982), these authors have adopted a scheme leading to <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>CH<sub>2</sub> and CH fragments with respective branching ratios of 0.41, 0.51 and 0.08. The branch (*J*<sub>1</sub>) (CH<sub>4</sub> + *hν* → CH<sub>3</sub> + H) was, consequently, considered as negligible. For the first time, the photochemistry of simple molecules containing carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen atoms has been investigated using updated chemical schemes and new estimates of a

number of key rate coefficients. Proper exospheric boundary conditions, vertical transport and condensation processes at the tropopause have been incorporated into the model. Starting with N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, and including interactions with ultraviolet sunlight, energetic electrons, and cosmic rays, the vertical profiles of the abundance of all the minor compounds detected by Voyager have been calculated. The authors have then compared the calculated profiles with the observed mixing ratios (UVS, IRIS and radio-occultation data of Voyager 1 and 2 missions) and have concluded that, except for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, their model successfully accounts for all the species.

Nevertheless, the scheme for methane photolysis used by Yung et al. (1984) has been ruled out by the experimental study of Mordaunt et al. (1993). As detailed in Section 2.2, these authors have proposed two schemes which differ in the importance of CH<sub>2</sub> versus CH formation, CH<sub>3</sub> being given in both cases as the main fragment formed from the 121.6 nm dissociation of CH<sub>4</sub>. This prediction that methylene radical can be expected as the major product has repercussions on models of the outer planets and Titan's atmospheres. In the case of the Saturn's satellite, the new scheme for methane where CH<sub>3</sub> production dominates has been adopted. Toublanc et al. (1995) built a photochemical model of Titan's atmosphere whose main objective was to improve the fit of the data obtained by new evaluations of Voyager spectra (Coustenis et al., 1989, 1991) and new observations from Earth (Tanguy et al., 1990). Despite many other improvements, in particular concerning the radiative transfer in the atmosphere, the model was not able to explain the mixing ratios observed for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H and C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> compounds.

An other photochemical model was developed by Lara et al. (1996). This model makes use of the second scheme for methane photolysis proposed by Mordaunt et al. (1993) as well as many updated reaction rates. Moreover, it includes a more realistic treatment of physical processes that are supposed to occur in the atmosphere (condensation processes at the tropopause, deposition of water in the atmosphere from meteoritic ablation, and dissociation of N<sub>2</sub> by EUV wavelengths ( $\lambda < 80$  nm) and by galactic cosmic rays impacts). Most species, except C<sub>3</sub>H<sub>*n*</sub> hydrocarbons, are reasonably well reproduced, since their mixing ratios fall within the error bars of Voyager observations.

In 1996, Romani re-examined the available experimental studies on methane photolysis at Lyman-α. Setting arbitrarily the (*J*<sub>5</sub>) branching ratio to zero, this author proposed a scheme quite similar to the second branching ratio scheme of Mordaunt et al. (1993) (*q*(*J*<sub>1</sub>) = 0.41, *q*(*J*<sub>2</sub>) = 0.38, *q*(*J*<sub>3</sub>) = 0.093, *q*(*J*<sub>4</sub>) = 0.10) (Table 3). Nevertheless, this result was questioned by Smith and Raulin (1999) theoretical work. Indeed, these authors, took into account the most recent measurements



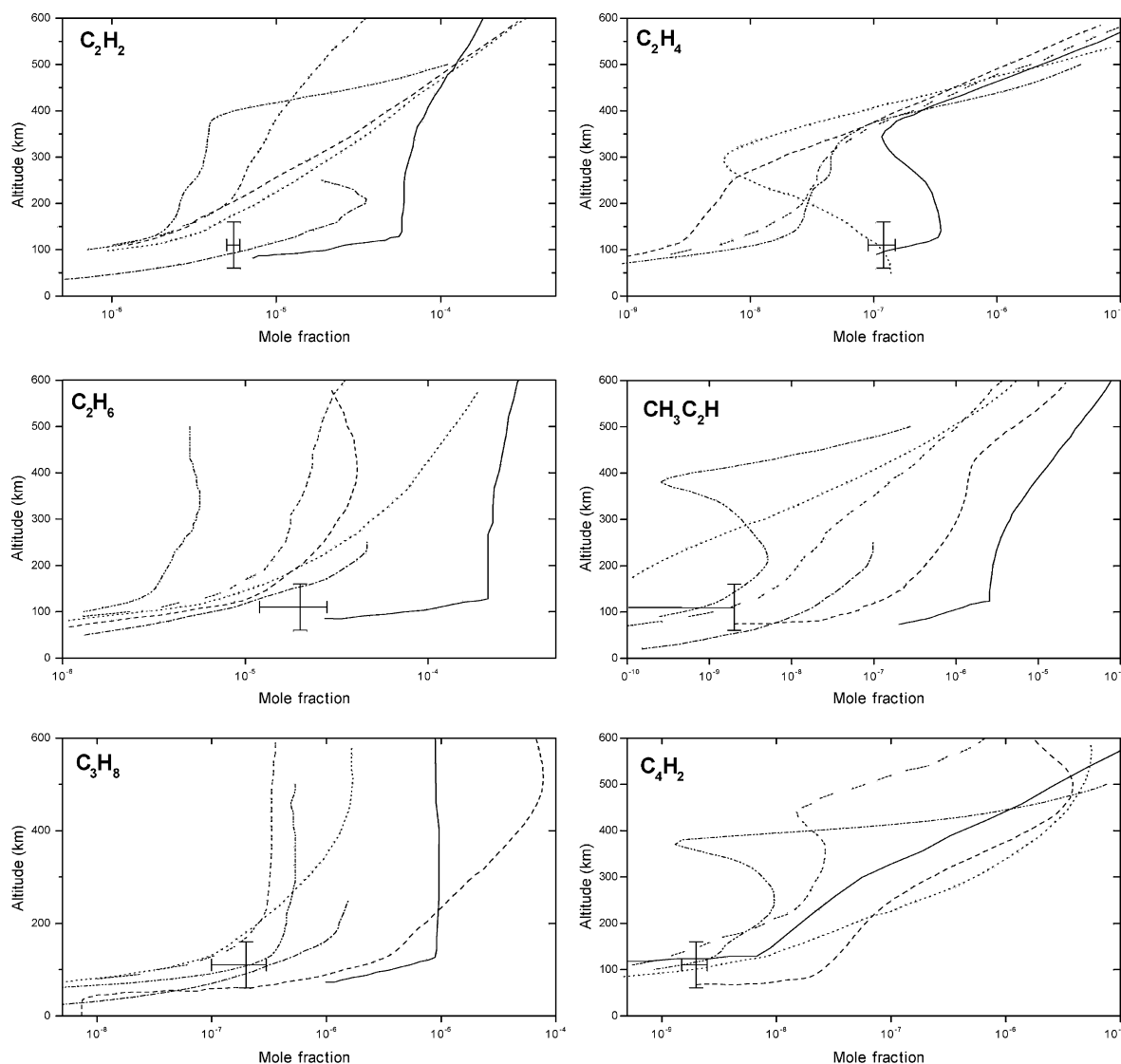


Fig. 1. Hydrocarbon abundances from various photochemical models. All panels shown in this figure include six different profiles with the associated labels: Yung et al. (1984) (solid line), Toubanc et al. (1995) (dashed line), Lara et al. (1996) (dotted line), Dire (2000) (dot dashed line), Lebonnois et al. (2001) (double dot dashed line) and Wilson and Atreya (2004) (dot segmented line). Reticles represent the stratospheric ISO observations including error bars in abundance and altitude (Coustonis et al., 2003).

Table 3  
Theoretical determinations of branching ratio scheme compared to the experimental ones

	$J_1$	$J_2$	$J_3$	$J_4$	$J_5$	Comments
Romani (1996)	0.41	0.28	0.00	0.21	0.10	cf. Mordaunt et al. (1993)
Smith and Raulin (1999)	0.41	0.53	0.00	0.00	0.06	cf. Brownsword et al. (1997)

of H atoms and H<sub>2</sub> yields in the photolysis of methane (Heck et al., 1996:  $q(J_1) = 0.66$ ,  $q(J_2) = 0.22$ ,  $q(J_5) = 0.11$ ; Brownsword et al., 1997:  $\Phi(\text{H}) = 0.47 \pm 11$ ) and

provided new quantum yields for the five pathways ( $q(J_1) = 0.41$ ,  $q(J_2) = 0.38$ ,  $q(J_3) = 0.093$ ,  $q(J_4) = 0.10$ ). The latter are in good agreement with Brownsword et al. (1997) experimental results (Table 3). Because of these contradictory results both schemes have been tested in the first 2D latitude–altitude photochemical and transport model developed by Lebonnois et al. (2001). This model has been built in order to investigate seasonal variations of the composition of Titan's low stratosphere. It uses an updated photochemistry based on Toubanc et al. (1995) original work but without oxygen compounds. Whatever scheme is used (Mordaunt et al., 1993 or Smith

and Raulin, 1999), the model gives similar results except in the very high atmosphere. The latitudinal variations of most species observed by Voyager 1 are well fitted, nevertheless, discrepancies are observed for ethylene  $C_2H_4$ , cyanoacetylene ( $HC_3N$ ), diacetylene ( $C_4H_2$ ) and cyano-gene ( $C_2N_2$ ) and are attributed to problems in the chemical scheme.

The methane photolytic scheme chosen by Dire for his 2D model (Dire, 2000) is based on the experimental work provided by Heck et al. (1996). Although mixing ratios derived from this model for ethane and propane agree with Voyager IRIS data, the model overestimates the abundances of acetylene ( $C_2H_2$ ) and ethylene ( $C_2H_4$ ) and, moreover, of diacetylene ( $C_4H_2$ ). The author could not explain which parameter (dynamics, photochemical or diffusion) used in the model was responsible for these discrepancies, except for acetylene and ethylene for which the absence of a chemical reaction may explain the retrieved high mixing ratios.

As the most recent studies have not answered the issue of methane photolytic product yields at Lyman- $\alpha$ , Wilson and Atreya (2000) have used a 1D photochemical model with updated chemistry to investigate the significance of these quantum yield schemes on the hydrocarbon chemistry of Titan's atmosphere. Thanks to sensitivity studies, these authors have demonstrated that no discrimination between schemes is possible by just fitting the observations. Indeed, abundances of simple hydrocarbons such as acetylene ( $C_2H_2$ ) and ethylene ( $C_2H_4$ ), at the observed altitudes, are not sensitive to the choice of methane photolysis scheme. Only  $C_3$  molecules abundances show substantial changes in their abundances especially  $C_3H_6$  and  $CH_3C_2H$  whose changes are even surpassing observational uncertainties. The authors have concluded that the differences in the abundances among previous photochemical models are mainly due to the chemistry and the chosen eddy diffusion profiles, and not to the methane photolysis scheme. Another issue of Wilson and Atreya's paper (2000) is that their nominal scheme (Romani, 1996) provides an intermediate profile among the tested schemes (Mordaunt et al., 1993; Smith and Raulin, 1999). That is the reason why their latest Titan's 1D photochemical model (Wilson and Atreya, 2004) is based on this scheme instead of the one of Brownsword et al. (1997) even though the latter has been confirmed by the most recent and forefront experiment performed by Wang et al. (2000). Finally, with an improved description of the chemistry (extensive treatment of dissociation processes from solar photons and electrons) and the physics (parametrization of processes including cosmic rays, electron impacts and opacity provided by fractal haze particles) and with an appropriate eddy diffusion profile, this model leads to an improved but not fully satisfactory fit with observational data over previous Titan's photochemical models.

In conclusion of this overview of Titan's photochemical models, we can only agree with Lee et al. (2000) that "a rigorous test of the theory of hydrocarbon photochemistry, and a systematic comparison between these models using a consistent set of photochemical reactions applied to all of the atmosphere of the outer solar system is still lacking". Furthermore, we have seen that none of these models have provided a satisfactory explanation for the mixing ratios of the whole set of observed compounds, and in particular the hydrocarbons reported in Fig. 1.

To go further in the knowledge of Titan chemistry, sensibility studies are currently performed at LISA in order to point out its key parameters (Hébrard et al., 2005).

#### 4. New experiments at LISA and LPPM

Our teams (LISA and LPPM) are currently developing new experimental projects dedicated to re-examine methane photochemistry. With that goal, we are carrying out two kinds of photolysis experiments in static conditions and in a gas flow system.

##### 4.1. Static experiments

Classic photolysis experiments in closed cell are performed simultaneously with theoretical models. The experimental results are compared with the data obtained with a 0D model using the reaction pathway parameters (rate coefficients, branching ratios, photolysis frequencies, etc.) adapted to the considered perfectly known physical experimental conditions, namely pressure and temperature. Such a method allows to test the accuracy of the chemical scheme used. In the case of methane photochemistry studies,  $CH_4$ , placed in a cell at a pressure of one to few tens of millibars, is photolysed at Lyman- $\alpha$  delivered by an enclosed gas resonance light source filled with an  $H_2/He$  mixture. The evolution of the irradiated gas mixture is analyzed by IRTF spectrometry and the stable end-products are quantified. The chemical evolution of the system is then compared with the 0D model that uses a complete description of the  $CH_4$  dissociation scheme involved (including secondary reactions) (Hébrard et al., 2005). Thus, static experiments can be a very powerful tool to highlight weaknesses in the description of the chemistry in photochemical models. From our point of view, comparison between models and experiments is an appropriate way to improve our understanding of chemical systems, and more accurate chemical schemes can be developed through coupling these approaches. However, one has to be aware that this objective can only be reached if experiments are performed in such

conditions that wall-effects (Smith et al., 1999) and leaks (Vuitton, 2002) are avoided.

#### 4.2. Flow experiments

The flow experiments are an alternative to those performed in photolysis cell as they minimize experimental artefacts evoked above. They differ also from non-collisional condition experiments (Section 2.2) as they allow a chemical evolution of the system. Indeed, flow experiments carried out in a laser photolysis reactor and using Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) as detection technique, makes the measure of absolute concentrations of reactive species within an evolving system possible (Berdn et al., 2000). CRDS is an absorption spectroscopy technique in which an increased decay rate of laser intensity within a stable optical cavity is induced by the presence of absorbing compounds within this cavity (O'Keefe and Deacon, 1988; Zalicki and Zare, 1995). This way, by scanning the wavelength of the probe laser, one can obtain absorption spectra inasmuch as one of the target compounds exhibits a transition in the scanned spectral region. At a given wavelength, corresponding to an absorption feature of one of the compounds, kinetic measurements (concentration versus time) can also be done by collecting the data for a range of delay intervals (typically 0–1000  $\mu$ s) between the photolysis and probe laser pulses (Atkinson and Hudgens, 1997). Currently, experiments are performed in order to probe and compare the CH fragment production (through its  $A \leftarrow X$  transition at 431 nm) from two energetically equivalent photolysis processes, i.e., a single photon process at 121.6 nm (Lyman- $\alpha$ ), and a two-photon process at 248 nm.

#### 5. Conclusion

Despite the fact that methane photolysis has been the subject of many theoretical and experimental studies, a complete understanding of the process has not been achieved yet. As we have shown, the available literature provides contradictory values for the branching ratios of the various possible CH<sub>4</sub> photolysis pathways at Lyman- $\alpha$ .

Photochemical models of Titan's atmosphere have been built using alternatively the most recent methane photodissociation scheme proposed by experimentalists or theoreticians, but none of those models have given satisfactory fits for the whole set of observed compounds. Indeed, a comprehensive description of the hydrocarbon photochemistry is still a great challenge. Sensitivity studies on the choice of methane photolysis scheme done by Wilson and Atreya (2000) have shown that no observational constraints are able to discriminate between those schemes. The reason is

that the chemical system is very complex and discrepancies between observational and theoretical data cannot be attributed to the very primary step of the process.

As reported above, different schemes for the methane photolysis have been adopted to fit the available observations of Titan. However, continuous effort in conducting laboratory measurements under conditions applicable to Titan's atmosphere (especially low temperature and low pressure measurements) is still necessary. Thus, experiments should be performed in order to test, on one hand, the reliability of the description of critical reaction pathways and, on the other hand, the accuracy of kinetic parameters (absorption cross-sections, quantum yields and rate constants).

A more accurate chemical scheme could be then developed by coupling theoretical and experimental approaches. For example, following the photochemical evolution of a simple gas mixture can provide quantitative data which can be directly used to test a restricted part of the chemical scheme used in photochemical models. This is the method we use in order to determine the relative contributions of the different channels to methane photodissociation. In parallel, we are working on the direct detection and quantification of fragments issued from methane photolysis at Lyman- $\alpha$  and 248 nm by laser CRDS spectroscopy techniques (see Section 4.2.).

These studies are the first step of a new program named SETUP (a french acronym for Experimental and Theoretical Simulations Useful for Planetology), that couples laboratory experiments and theoretical studies in order to refine the theoretical description of the processes involved in Titan's atmosphere. The experimental device, currently under development, consists of a reactor where the initial gas mixture, representative of the main composition of the atmosphere: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (2/100), will be submitted simultaneously, for the first time, to both major energy sources that are responsible for the chemical evolution of Titan's atmosphere: electrons and photons. Cold plasma and UV irradiation (248 nm) will be respectively used to dissociate N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (by a two-photon mechanism). Time-resolved analysis of the resulting gas sample will be done by means of spectroscopic methods.

This work should provide adequate kinetic data and appropriate reaction pathways in order to improve models and therefore to enhance our knowledge of Titan complex atmospheric chemistry.

#### Acknowledgements

The LISA's group is grateful for the CNES grants that allowed us to attend COSPAR meeting and to Prof. R. Navarro-Gonzalez for his invitation at session: F3.2/



# B0.10 Titan before Cassini/Huygens: Exo/Astrobiology Aspects.

This work has been developed thanks to a CNES grant.

## References

- Allen, M., Pinto, J.P., Yung, Y.L. Titan: Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys. J. (letters)* 242, L125–L128, 1980.
- Atkinson, D.B., Hudgens, J.W. Chemical studies using cavity ring down spectroscopy detection: self-reaction of ethyl and ethylperoxy radicals and the reaction  $O_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5O_2$ . *J. Phys. Chem. A* 101, 3901–3909, 1997.
- Berden, G., Peeters, R., Meijer, G. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (4), 565–607, 2000.
- Braun, W., Welge, K.H., McNesby, J.R. Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. I. End-product analysis. *J. Chem. Phys.* 45 (7), 2650–2656, 1966.
- Braun, W., McNesby, J.R., Bass, A.M. Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. II. Absolute rate constants for reactions of CH with methane, hydrogen and nitrogen. *J. Chem. Phys.* 46 (6), 2071–2080, 1967.
- Brownsword, R.A., Hillenkamp, M., Laurent, T., et al. Quantum yield for H atom formation in the methane dissociation after photoexcitation at the Lyman- $\alpha$  (121.6 nm) wavelength. *Chem. Phys. Lett.* 266, 259–266, 1997.
- Cook, P.A., Ashfold, M.N.R., Jee, Y.-J., et al. Vacuum ultraviolet photochemistry of methane, silane and germane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1848–1860, 2001.
- Coustonis, A., Bézard, B., Gautier, D. Titan's atmosphere from voyager infrared observations. I. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80, 54–76, 1989.
- Coustonis, A., Bézard, B., Gautier, D., Marten, A., Samuelson, R. Titan's atmosphere from voyager infrared observations, II. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus* 89, 152–167, 1991.
- Coustonis, A., Salama, A., Schulz, B., et al. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* 161 (2), 383–403, 2003.
- Dire, J.R. Seasonal photochemical and meridional transport model for the stratosphere of Titan. *Icarus* 145, 428–444, 2000.
- Gorden, R., Ausloos, P. Gas-phase photolysis and radiolysis of methane. Formation of hydrogen and ethylene. *J. Chem. Phys.* 46 (12), 4823–4834, 1967.
- Hébrard, E., Bénéilan, Y., Raulin, F. Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.*, this issue, doi: 10.1016/j.asr.2005.03.093, 2005.
- Heck, A.J.R., Zare, R.N., Chandler, D.W. Photofragment imaging of methane. *J. Chem. Phys.* 104, 4019–4030, 1996.
- Hellner, L., Vermeil, C. Photodissociation du méthane à 1236 Å. *J. Chim. Phys.* 2392, 221–228, 1970 (in French).
- Hellner, L., Masanet, J., Vermeil, C. Reactions of hydrogen and deuterium atoms formed in the photolysis of methane and perdeuterated methane at 123.6 nm. *J. Chem. Phys.* 55 (3), 1022–1028, 1971.
- Karplus, S., Bersohn, R. Photodissociation of methane. *J. Chem. Phys.* 51 (5), 2040–2050, 1969.
- Lara, L.M., Lellouch, E., Lopez-Moreno, J.J., Rodrigo, R. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res.* 101, 23261–23283, 1996.
- Laufer, A.H., McNesby, J.R. Photolysis of methane at 1236 Å: quantum yield of hydrogen formation. *J. Chem. Phys.* 49 (5), 2272–2278, 1968.
- Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P. Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus* 152, 384–406, 2001.
- Lee, L.C., Chiang, C.C. Fluorescence yield from photodissociation of  $CH_4$  at 1060–1420 Å. *Chem. Phys.* 78 (2), 688–691, 1983.
- Lee, H.U., Janoschek, R. Photolysis of methane: population inversion in methylene. *Chem. Phys.* 39 (2), 271–277, 1979.
- Lee, A.Y.T., Yung, Y.L., Moses, J. Photochemical modeling of  $CH_3$  abundances in the outer Solar system. *J. Geophys. Res.* 105 (E8), 20207–20225, 2000.
- Lindholm, E. Photodissociation of methane. *J. Chem. Phys.* 52, 4921, 1970.
- Mahan, B.H., Mandal, R. Vacuum ultraviolet photolysis of methane. *J. Chem. Phys.* 37 (2), 207–211, 1962.
- Masanet, J., Vermeil, C. Mise en évidence de la formation de  $CH_2(CD_2)b^1B_1$  lors de la photolyse du méthane et du méthane perdeutéié en phase gazeuse à 123.6 nm et 104.8 nm. *J. Chim. Phys.* 71 (6), 820–821, 1975 (in French).
- Mebel, A.M., Lin, S.-H., Chang, C.-H. Theoretical study of vibronic spectra and photodissociation pathways of methane. *J. Chem. Phys.* 106 (7), 2612–2620, 1997.
- Milligan, D.E., Jacox, M.E. Infrared and ultraviolet spectroscopic study of the products of the vacuum-ultraviolet photolysis of methane in Ar and  $N_2$  matrices. The infrared spectrum of the free radical  $CH_3$ . *J. Chem. Phys.* 47 (12), 5146–5156, 1967.
- Mordaunt, D.H., Lambert, I.R., Morley, G.P., et al. Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.* 98 (3), 2054–2065, 1993.
- O'Keefe, A., Deacon, D.A.G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instruments* 59 (12), 2544–2551, 1988.
- Rebber, P.E., Ausloos, P. Photolysis of methane: quantum yield of  $C(^1D)$  and  $CH$ . *J. Photochem.* 1, 171–176, 1972/73.
- Romani, P.N. Recent rate constant and product measurements of the reactions  $C_2H_3 + H_2$  and  $C_2H_3 + H$  - Importance for photochemical modeling of hydrocarbons on Jupiter. *Icarus* 122, 233–241, 1996.
- Slanger, T.G., Black, G. Photodissociative channels at 1216 Å for  $H_2O$ ,  $NH_3$ , and  $CH_4$ . *J. Chem. Phys.* 77 (5), 2432–2437, 1982.
- Smith, N., Raulin, F. Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer solar system. *J. Geophys. Res.* 104 (E1), 1873–1876, 1999.
- Smith, N., Gazeau, M.-C., Khelifi, A., Raulin, F. A combined experimental and theoretical study of the catalytic dissociation of methane by the photolysis of acetylene at 185 nm. *Planet. Space Sci.* 47, 3–10, 1999.
- Strobel, D.F. The photochemistry of methane in the Jovian atmosphere. *J. Atmos. Sci.* 26, 906–911, 1969.
- Strobel, D.F. The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. *Icarus* 21, 466–470, 1974.
- Strobel, D.F. Chemistry and evolution of Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 30 (8), 839–848, 1982.
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., et al. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85, 43–57, 1990.
- Toubanc, D., Parisot, J.P., Brillet, J., et al. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113, 2–26, 1995.
- Vuitton, V., Simulation expérimentale et modélisation théorique de la physico-chimie des hydrocarbures appliquée à la stratosphère de Titan. PhD thesis, Université Paris XII, 2002.
- Wang, J.-H., Liu, K., Min, Z., et al. VUV photochemistry of  $CH_4$  and isotopomers. I. Dynamics and dissociation pathway of the H/D-atom elimination channel. *J. Chem. Phys.* 109 (17), 7105–7112, 1998.
- Wang, J.-H., Liu, K., Min, Z., et al. Vacuum ultraviolet photochemistry of  $CH_4$  and isotopomers. II. Product channel fields and absorption spectra. *J. Chem. Phys.* 113 (10), 4146–4152, 2000.

- Wilson, E.H., Atreya, S.K. Sensitivity studies of methane photolysis and its impact on hydrocarbon chemistry in the atmosphere of Titan. *J. Geophys. Res.* 105 (E8), 263–273, 2000, 20.
- Wilson, E.H., Atreya, S.K. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependant atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res.* 109, E06002, 2004.
- Yung, Y.L., Allen, M., Pinto, J.P. Photochemistry of the atmosphere of Titan: comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. Series* 55, 465–506, 1984.
- Zalicki, P., Zare, R.N. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. *J. Chem. Phys.* 102 (7), 2708–2717, 1995.

## The new Titan: an astrobiological perspective

F. Raulin, Y. Bénilan, P. Coll, D. Coscia, M.-C. Gazeau, E. Hébrard, A. Jolly, M.-J. Nguyen, C. Romanzin and R. Sternberg  
LISA, CNRS & Universités Paris 7 & Paris12, 61 Avenue Général de Gaulle, F-94000 Créteil,  
France

### ABSTRACT

Since the first Voyager data, Titan, the largest satellite of Saturn and only satellite in the solar system having a dense atmosphere, became one of the key planetary bodies for astrobiological studies, due to: i) its many analogies with planet Earth, in spite of much lower temperatures, ii) the already well observed presence of an active organic chemistry, involving several of the key compounds of prebiotic chemistry, in the gas phase but also assumed to occur in the solid phase through the haze particles. And the potential development of a prebiotic chemistry in liquid water, with a possible water ocean in its internal structure, and the possible episodic formation of small liquid water bodies for short but not negligible time duration at the surface (from the melting of surface water ice by impact). Iii) the resulting possibility that life may have emerged on or in Titan and may have been able to adapt and to persist. These aspects are examined with some of the associated questions on the basis of the already available Cassini-Huygens data.

**Keywords:** astrobiology, Cassini-Huygens, prebiotic chemistry, primitive Earth, Tholins, Titan

### 1. INTRODUCTION

Beyond the Earth, which is still the only planetary body where we are sure that life is present, there are many other bodies of astrobiological interest in the solar system. There are those where extraterrestrial life (extinct or extant) may be present, and which thus would offer the possibility of discovering a second genesis, and studying the nature and properties of these extraterrestrial living systems, and the environmental conditions which allowed their origin, development and persistence. Mars and Europa seem to be the best place for such a quest. On the other hand, there are planetary bodies where a complex organic chemistry is going on. The study of such chemistry can help us to better understand the general chemical evolution in the universe and more precisely the prebiotic chemical evolution on the primitive Earth. Comets are probably the best example, specially considering that their organic content may have been also involved in the prebiotic chemistry on the primitive Earth.

Titan, the largest satellite of Saturn may cover these two complementary aspects and is thus a key target for astrobiological researches. Moreover, with an environment very rich in organics, it is one of the best planetary environments to study prebiotic-like chemistry at a full planetary scale. Moreover, Titan presents many analogies with the Earth and studying Titan today may give us information on the conditions and processes which occurred on the Earth four billion years ago. In addition, models of the internal structure of Titan strongly suggest the presence of a large permanent subsurface water ocean, and the potential for extant life.

Since the Voyager flyby's of Titan in the early 1980's, our knowledge of this exotic place, the only satellite of the solar system having a dense atmosphere, has indeed been improved. The vertical atmospheric structure has been determined, and the primary chemical composition, trace compounds, and especially organics constituents described. Additional organics have also been identified later on by ground based observation and by the European Infrared Space Observatory satellite. Other ground based and Hubble observations have also allowed a first mapping of the surface, showing a heterogeneous milieu. However, at the beginning of the millennium, many questions still remained concerning Titan and its astrobiological aspects. What is the origin of its dense atmosphere? What is the source of methane? How complex is the organic chemistry? What is the chemical composition of the aerosols which are clearly present in the atmosphere (and even mask the surface in the visible wavelengths)? What is the chemical composition of Titan's surface? What is the nature of the various potential couplings between the gas phase the aerosol phase and the surface and their role in the

chemical evolution of the satellite and its organic chemistry? How close are the analogies between Titan and the primitive Earth? Is there life on Titan?

Table 1. Cassini-Huygens Science Instruments and IDS's and the potential astrobiological return of their investigation

Cassini Instruments and InterDisciplinary Programs	P.I., Team Leader or IDS		Astrobiological Return
<u>Optical Remote Sensing Instruments</u>			
Composite Infrared Spectrometer (CIRS)	V. Kunde/M. Flasar	USA	+++
Imaging Science Subsystem	C. Porco	USA	+++
Ultraviolet Imaging Spectrograph (UVIS)	L. Esposito	USA	++
Visual & I.R. Mapping Spectrometer	R. Brown	USA	++
<u>Fields Particles and Waves Instruments</u>			
Cassini Plasma Spectrometer	D. Young	USA	+
Cosmic Dust Analysis	E. Grün	Germa.	+
Ion & Neutral Mass Spectrometer	H. Waite	USA	+++
Magnetometer	D. Southwood /M. Dougherty	U.K.	
Magnetospheric Imaging Instrument	S. Krimigis	USA	
Radio & Plasma Wave Spectrometer	D. Gurnett	USA	
<u>Microwave Remote Sensing</u>			
Cassini Radar	C. Elachi	USA	+++
Radio Science Subsystem	A. Kliore	USA	++
<u>Interdisciplinary Scientists</u>			
Magnetosphere and Plasma	M. Blanc	France	+
Rings and Dust	J.N. Cuzzi	USA	+
Magnetosphere and Plasma	T.I. Gombosi	USA	+
Atmospheres	T. Owen	USA	+++
Satellites and Asteroids	L.A. Soderblom	USA	++
Aeronomy & Solar Wind Interaction	D.F. Strobel	USA	++
<hr/>			
Huygens Instruments and InterDisciplinary Programs	P.I. or IDS		Astrobiological Return
<hr/>			
Gas Chromatograph-Mass Spectrometer	H. Niemann	USA	+++
Aerosol Collector & Pyrolyser	G. Israël	France	+++
Huygens Atmospheric Structure Instrument	M. Fulchignoni	Italy	++
Descent Imager/Spectral Radiometer	M. Tomasko	USA	+++
Doppler Wind Experiment	M. Bird	Germa.	+
Surface Science Package	J. Zarnecki	U.K.	+++
<u>Interdisciplinary Scientists</u>			
Aeronomy	D. Gautier	France	++
Atmosphere/Surface Interactions	J.I. Lunine	USA	++
Chemistry and Exobiology	F. Raulin	France	+++

The NASA-ESA Cassini-Huygens mission was designed to explore the Saturn system in great detail, with a particular focus on Titan, and to bring answers to these questions. Indeed, since the successful Saturn orbital insertion of Cassini on July 1st, 2004, and the release of the Huygens probe in Titan's atmosphere on January 14<sup>th</sup>, 2005 (Lebreton et al, 2005)

many new data have already been obtained which are essential for our vision and understanding of Titan's astrobiological characteristics. This paper reviews three aspects of Titan with astrobiological importance of Titan, on the basis of these new data provided by Cassini-Huygens (Table 1), and complemented by theoretical modelling and laboratory experimental studies.

## 2. ANALOGIES BETWEEN TITAN AND THE EARTH

With a diameter of more than 5100 km, Titan is the largest moon of Saturn and the second largest moon of the solar system. It is also the only one to have a dense atmosphere. This atmosphere, clearly evidenced by the presence of haze layers, extends to approximately 1500 km (Fulchignoni et al, 2005). Like the Earth, Titan's atmosphere is mainly composed of dinitrogen,  $N_2$ . The other main constituents are methane, ( $CH_4$ , about 1.6% to 2.0% in the stratosphere, as measured by CIRS on Cassini (Flasar et al, 2005) and GC-MS on Huygens (Niemann et al, 2005) and dihydrogen ( $H_2$ , approximate 0.1%). With surface temperatures of approximately 94 K, and an average surface pressure of 1.5 bar, Titan's atmosphere is nearly five times denser than the Earth's. Despite of these differences between Titan and the Earth, there are several analogies that can be drawn between the two planetary bodies.

The first resemblances concern the vertical atmospheric structure (see Table 2). Although Titan is much colder, with a troposphere (~94--70 K), a tropopause (70.4 K) and a stratosphere (~70-175 K) its atmosphere presents a similar complex structure to that of the Earth, and also includes, as recently evidence by Cassini-Huygens, a mesosphere and a thermosphere. Because of a much higher density, in the case of Titan, the mesosphere extends to altitudes higher than 400 km (instead of only 100 km for the Earth), but the shape looks very much the same.

These analogies are linked to the presence in both atmospheres of greenhouse gases and antigreenhouse elements. Methane has strong absorption bands in the medium and far infrared regions corresponding to the maximum of the infrared emission spectrum of Titan and is transparent in the near UV and visible spectral regions. It thus can be a very efficient greenhouse gas in Titan's atmosphere. Dihydrogen, which is also absorbing in the far IR (through bimolecular interaction) plays a similar role. In the pressure-temperature conditions of Titan's atmosphere, methane can condense but not dihydrogen. Thus, on Titan,  $CH_4$  and  $H_2$  are equivalent respectively to terrestrial condensable  $H_2O$  and non-condensable  $CO_2$ . In addition the haze particles and clouds in Titan's atmosphere play an antigreenhouse effect similar to that of the terrestrial atmospheric aerosols and clouds (McKay et al, 1991).

Table 2 Main Characteristics of Titan (including the HASI-Huygens data)

Surface radius	2.575 km		
Surface gravity	1.35 m s <sup>-2</sup> (0.14 Earth's value)		
Mean volumic mass	1.88 kg dm <sup>-3</sup> (0.34 Earth's value)		
Distance from Saturn	20 Saturn radius (~1.2 x 10 <sup>6</sup> km)		
Orbit period around Saturn	~16 days		
Orbit period around Sun	~30 years		
Atmospheric data	Altitude (km)	Temperature (K)	Pressure (mbar)
Surface	0	93.7	1470
Tropopause	42	70.4	135
Stratopause	~250	~187	~1.5 x 10 <sup>-1</sup>
Mesopause	~490	~152	~2 x 10 <sup>-3</sup>

Indeed, methane on Titan seems to play the role of water on the Earth, with a complex cycle, which still has to be understood. Although the possibility that Titan is covered with hydrocarbon oceans (Lunine, 1993), is now ruled out (West et al, 2005), it is still possible that Titan's surface include lakes of methane and ethane, although they have not yet

been detected by Cassini. Nevertheless, the ISS camera on Cassini has detected dark surface features near the south pole which could be such liquid bodies. Moreover, the DISR instrument on Huygens has provided pictures of Titan's surface which clearly shows dendritic structures (Figure 1) which looks like fluvial net, in a relatively young terrain, fresh of crater impacts, strongly suggesting recent liquid flow on the surface of Titan (Tomasko et al, 2005). In addition, the Huygens GC-MS data show that methane mole fraction increases in the low troposphere (up to 5%) and reaches the saturation level at approximately 8 km altitude, allowing the possible formation of clouds and rain (Niemann et al, 2005). Furthermore, GC-MS analyses recorded a ~50% increase in the methane mole fraction at Titan's surface, suggesting the presence of condensed methane on the surface near the lander.

Other observations from the Cassini instruments clearly show a very diversified surface (Figure 2) with the presence of various surface features of different origins indicative of volcanic, tectonic, sedimentological & meteorological processes as we find on Earth. INMS on Cassini and GC-MS on Huygens have detected the presence of argon in the atmosphere. Similarly to the Earth atmosphere, the most abundant isotope is  $^{40}\text{Ar}$ , which comes from the radioactive decay of  $^{40}\text{K}$ . Its stratospheric mole fraction is about  $4 \times 10^{-5}$ , as measured by GC-MS (Niemann et al 2005). This strongly suggests that Titan's atmosphere is a secondary atmosphere, produced by the degassing of trapped gases. Since  $\text{N}_2$  cannot be efficiently trapped in the icy planetesimals which accreted and formed Titan, contrary to  $\text{NH}_3$ , this also indicates that its primordial atmosphere was initially made of  $\text{NH}_3$ . Ammonia was then transformed into  $\text{N}_2$  by photolysis and/or impact driven chemical processes (Owen, 2000; Gautier and Owen, 2002). The  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  ratio measured in the atmosphere by INMS and GC-MS (183 in the stratosphere) is 1.5 times less than the primordial N and indicates that several times the present mass of the atmosphere was probably lost during the history of the satellite (Niemann et al, 2005). Since such evolution may also imply methane transformation into organics, this may be also the indication of large deposits of organics on Titan's surface.

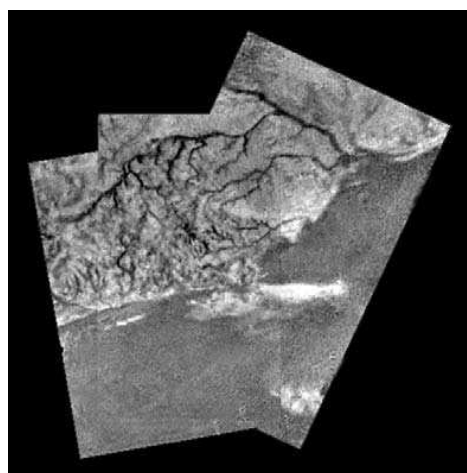


Fig.1. Channel networks, highlands and dark-bright interface seen by the DISR instrument on Huygens at 6.5 km altitude.

Credit: ESA/NASA/JPL/University of Arizona

Analogies can also be made between the organic chemistry which is very active now on Titan and the prebiotic chemistry which was active on the primitive Earth. In spite of the absence of permanent bodies of liquid water on Titan's surface, both chemistries are similar. Several of the organic processes which are occurring today on Titan imply some of the organic compounds which are considered as key molecules in the terrestrial prebiotic chemistry, such as hydrogen cyanide ( $\text{HCN}$ ), cyanoacetylene ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) and cyanogen ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ).

In fact, with several % of methane in dinitrogen, the atmosphere of Titan is one of the most favourable atmospheres for prebiotic synthesis, as shown by Miller's experiments. Until recently, such atmosphere composition was supposed to be far from that of the primitive Earth. However, new modelling of the hydrogen escape in the primitive atmosphere of the Earth suggest that it may have being much richer in hydrogen and methane than previously thought (Feng et al, 2005). This suggest that Titan maybe even more similar to the primitive Earth than we thought.

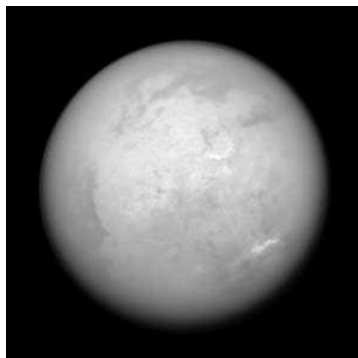


Figure 2. Titan, seen by Cassini narrow-angle camera shows a very diversified surface, with bright (like the so-called “Xanadu” region in the middle of the picture) and darker areas.  
Image Credit: NASA/JPL/Space Science Institute

### 3. A COMPLEX PREBIOTIC-LIKE CHEMISTRY

In the atmosphere of Titan,  $\text{CH}_4$  chemistry is coupled with  $\text{N}_2$  chemistry producing the formation of many organics – hydrocarbons and N-containing organic compounds - in gas and particulate phase. Those are hydrocarbons, nitriles and complex refractory organics. Several photochemical models describing the chemical and physical pathways involved in the chemical evolution of the atmosphere of Titan and estimating the resulting vertical concentration profiles of the different involved molecules have been published for the last 20 years. For a review, see the most recent publications and the included references (Ilebonnois et al, 2001; Wilson & Atreya, 2004; Hébrard et al, 2005). The whole chemistry starts with the dissociation of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  through electron and photon impacts. The primary processes allow the formation of  $\text{C}_2\text{H}_2$  and HCN in the high atmosphere. These molecules play a key role in the general chemical scheme: once they are formed, they diffuse down to the lower levels where they allow the formation of higher hydrocarbons and nitriles. Additional  $\text{CH}_4$  dissociation probably also occurs in the low stratosphere through photocatalytic processes involving  $\text{C}_2\text{H}_2$  and polyynes.

Another approach, very complementary of photochemical modelling, to study Titan’s organic chemistry is to develop simulation experiments in the laboratory. These experiments seem to well mimic the real processes since recent experiments, carried out in particular at LISA, produce all the gas phase organic species already detected in Titan’s atmosphere, within the right orders of magnitude of relative concentration for most of them. Such observation demonstrates the validity of these recent experimental simulations. The experiments also produce many other organics which can be assumed to be also present in Titan’s atmosphere. Thus, simulation experiments appear as a very useful guide for further searches (both by remote sensing & in situ observations). The gas phase but also the aerosol phases are concerned by such an extrapolation.

In the gas phase, more than 150 different organic molecules have been detected in the simulation experiments (Coll et al, 1998, 1999a). These global simulations of Titan’s atmospheric chemistry use an open reactor flown by a low pressure  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  gas mixture. The energy source is a cold plasma discharge producing mid-energy electrons (around 1-10 eV). The gas phase end products (molecules) are analyzed by IRFTS (InfraRed Fourier Transform Spectroscopy) and GC-MS (Gas Chromatography and Mass Spectrometry) techniques; the transient species (radicals and ions) are determined by on line UV-visible spectroscopy. The evolution of the system is also theoretically described using coupled physical and chemical (ions and neutrals) models. The identified organic products are mainly hydrocarbons and nitriles. The absence at a detectable level of molecules carrying amino groups, like amines, with the exception of ammonia, must be highlighted. These experiments have allowed the detection of all gaseous organic species observed on Titan, including  $\text{C}_4\text{N}_2$ , (Coll et al. 1999b). Among the other organics formed in these experiments and not yet detected in Titan’s atmosphere, one should note the presence of polyynes ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_2$ ) and probably cyanopolyne  $\text{HC}_4\text{-CN}$ . These compounds are also included in photochemical models of Titan’s atmosphere, where they could play a key role in the chemical schemes allowing the transition from the gas phase products to the aerosols. Recent experiments on  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  mixtures including CO at the 100 ppm level (Bernard et al, 2003; Coll et al, 2003) show the incorporation of O atoms in

the produced organics, with an increasing diversity of the products (more than 200 were identified). The main O-containing organic compound is oxirane (also named ethylene oxide),  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  which appears as a good candidate to search for in Titan's atmosphere. These studies also show the formation of ammonia at noticeable concentration, opening new avenues in the chemical schemes of Titan's atmosphere.

Table 3. Main composition of Titan's stratosphere, trace components already detected and comparison with the products of laboratory simulation experiments (Maj= major product ; ++: abundance smaller by one order of magnitude ; +: abundance smaller by two orders of magnitude).

Compounds	Stratosphere Mixing Ratio (E=Equ.; N=North Pole )		Production in Simulation Experiments
<u>Main constituents</u>			
Nitrogen N <sub>2</sub>	0.98		
Methane CH <sub>4</sub>	0.02		
Hydrogen H <sub>2</sub>	~0.001		
<u>Hydrocarbons</u>			
Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.3 x 10 <sup>-5</sup>	E	Maj.
Acetylene C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.2 x 10 <sup>-6</sup>	E	Maj.
Propane C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.0 x 10 <sup>-7</sup>	E	++
Ethylene C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.0 x 10 <sup>-8</sup>	E	++
Propyne C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1.7 x 10 <sup>-8</sup>	N	+
Diacetylene C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2.2 x 10 <sup>-8</sup>	N	+
Benzene C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	few 10 <sup>-9</sup>		+
<u>N-Organics</u>			
Hydrogen cyanide, HCN	6.0 x 10 <sup>-7</sup>	N	Maj.
Cyanoacetylene HC <sub>3</sub> N	7.0 x 10 <sup>-8</sup>	N	++
Cyanogen C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	4.5 x 10 <sup>-9</sup>	N	+
Acetonitrile CH <sub>3</sub> CN	few 10 <sup>-9</sup>		++
Dicyanoacetylene C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Solid Phase	N	+
<u>O-Compounds /Noble gases</u>			
Carbon monoxide CO	2.0 x 10 <sup>-5</sup>		
Carbon dioxide CO <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>-8</sup>	E	
Water H <sub>2</sub> O	few 10 <sup>-9</sup>		
Argon <sup>40</sup> Ar	~ 4x10 <sup>-5</sup>		
<sup>36</sup> Ar	~ 2x10 <sup>-7</sup>		

Simulation experiments also produce solid organics, as mentioned above, usually named tholins (Sagan and Khare, 1979). These "Titan tholins" are supposed to be laboratory analogues of Titan's aerosols. They have been extensively studied since the first work by Sagan & Khare more than 20 years ago (Khare & Sagan, 1984; 1986 & refs. included). These laboratory analogues show very different properties depending on the experimental conditions (Cruikshank et al, 2005). For instance, the average C/N ratio of the product varies between less than 1 to more than 11, in the published reports. More recently, dedicated experimental protocols allowing a simulation closer to the real conditions have been developed at LISA using low pressure and low temperature (Coll et al, 1998; 1999a) and recovering the laboratory tholins without oxygen contamination (from the air of the laboratory) in a glove box purged with pure  $\text{N}_2$ . Representative laboratory analogues of Titan's aerosols have thus been obtained and their complex refractive indices have been determined (Ramirez et al, 2002), with – for the first time - error bars. These data can be seen as a new point of reference to modelers who compute the properties of Titan's aerosols. Systematic studies have been carried out on the influence of the pressure of the starting gas mixture on the elemental composition of the tholins. They show that two different chemical-physical regimes are involved in the processes, depending on the pressure, with a transition pressure around 1 mbar (Bernard et al, 2002; Imanaka et al., 2004).



The molecular composition of the Titan tholins is still poorly known. Several possibilities have been considered such as HCN polymers or oligomers, HCN-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> co-oligomers, HC<sub>3</sub>N polymers, HC<sub>3</sub>N-HCN co-oligomers (Tran et al, 2003 & refs. included). However it is well established that they are made of macromolecules of largely irregular structure. Gel filtration chromatography of the water soluble fraction of Titan tholins shows an average molecular mass of about 500 to 1000 Dalton ((McDonald et al., 1994). Information on the chemical groups included in their structure has been obtained from their IR and UV spectra and from analysis by pyrolysis-GC-MS techniques (Ehrenfreund et al., 1995; Coll et al, 1998; Imanaka et al., 2004; and refs; included). The data shows the presence of aliphatic & benzenic hydrocarbon groups, of CN, NH<sub>2</sub> and C=NH groups. Direct analysis by chemical derivatization techniques before and after hydrolysis allowed the identification of amino-acids or their precursors (Khare et al., 1986). Their optical properties have been determined (Khare et al, 1984; McKay, 1996; Ramirez et al, 2002; Tran et al, 2003; Imanaka et al., 2004), because of their importance for retrieving observational data related to Titan. Finally, it is obviously of astrobiological interest to mention that Stoker et al. (1990) demonstrated the nutritive properties of Titan tholins for microorganisms. Nevertheless, there is still a need for better experimental simulations, where the primary processes are well mimicked including the dissociation of dinitrogen by electron impact with energies close to the case of Titan's atmosphere, and the dissociation of methane through photolysis processes. Such an experiment is currently under development at LISA, with the SETUP (Simulation Expérimentale et Théorique Utile à la Planétologie) programme which, in a dedicated low temperature flow reactor, couples N<sub>2</sub> dissociation by electron and CH<sub>4</sub> photodissociation by 2-photon (248 nm) laser irradiation, and theoretical studies, in order to improve the chemical schemes (Romanzin et al, 2005).

Several organic compounds have already been detected in Titan's stratosphere (Table 3). The list includes hydrocarbons (both with saturated and unsaturated chains) and nitrogen-containing organic compounds, exclusively nitriles, as expected from laboratory simulation experiments. Most of these detections were performed by Voyager observations, at the exception of the C<sub>2</sub> hydrocarbons which were observed before, acetonitrile which was detected by ground observation in the millimetre wavelength and water and benzene which were tentatively detected by ISO. Since the Cassini arrival in the Saturn system, the presence of water and benzene have been unambiguously confirmed by the CIRS instrument. In addition, the direct analysis of the ionosphere by the INMS instrument during the low altitude Cassini fly-by's of Titan shows the presence of many organic species at detectable levels (Fig. 2), in spite of the very high altitude (1100-1300 km).

Surprisingly, GC-MS on board Huygens has not detected a large variety of organic compounds in the low atmosphere. The mass spectra collected during the descent show that the medium and low stratosphere and the troposphere are poor in volatile organic species, at the exception of methane. Condensation of these species on the aerosol particles is a probable explanation for these atmospheric characteristics (Niemann et al, 2005). These particles, for which no direct data on the chemical composition were available before, have been analyzed by the ACP instrument. ACP was designed to collect the aerosols during the descent of the Huygens probe on a filter in two different regions of the atmosphere. Then the filter was heated in a closed oven at different temperatures and the produced gases were analysed by the GC-MS instrument. The results show that the aerosol particles are made of refractory organics which release HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis (Israel et al, 2005). This strongly supports the tholin hypothesis: from these new and first *in situ* measurement data it seems very likely that the aerosol particles are made of a refractory organic nucleus, covered with condensed volatile compounds (figure 3). The nature of the pyrolysates provides information on the molecular structure of the refractory complex organics: it indicates the potential presence of nitrile groups (-CN), amino groups (-NH<sub>2</sub>, -NH- and -N<) and/or imino groups (-C=N-).

Furthermore comparison of the data obtained for the first (mainly stratospheric particles) and second (mid troposphere) samplings indicate that the aerosol composition is homogeneous (Israel et al, 2005). This also fits with some of the data obtained by DISR relative to the aerosol particle which indicates a relatively constant size distribution of the particles with altitude (with a mean dimension of the order of one micron). These particles sediment down to the surface where they likely form a deposit of complex refractory organics and frozen volatile. DISR collected the infrared reflectance spectra of the surface with the help of a lamp, illuminating the surface before the Huygens probe touched down. The retrieving of these infrared data show the presence of water ice, but no clear evidence – so far – of tholins. The presence of water ice is also suggested by the data of the SSP instrument (Zarnecki et al, 2005). Its accelerometer measurements can be interpreted as the presence of small water ice pebbles on the surface where Huygens has landed, in agreement with the DISR surface pictures. On the other hand, GC-MS was able to analyse the atmosphere near the surface for more than one hour after the touch down. The corresponding mass spectra show the clear signature of many organics,

including cyanogen, C3 – and C4 hydrocarbons and benzene:, indicating that the surface is much richer in volatile organics than the low stratosphere and the troposphere (Niemann et al, 2005). These observations are in agreement with the hypothesis that in the low atmosphere of Titan, most of the organic compounds are in the condensed phase.

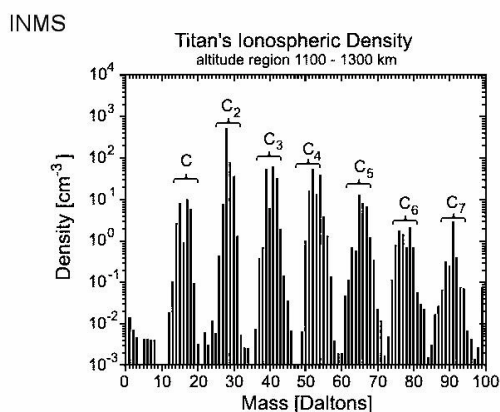


Fig. 2. Mass spectrum of Titan's ionosphere near 1,200 altitude. The spectrum shows signature of organic compounds including up to 7 carbon atoms.

Image Credit: NASA/JPL/University of Michigan.

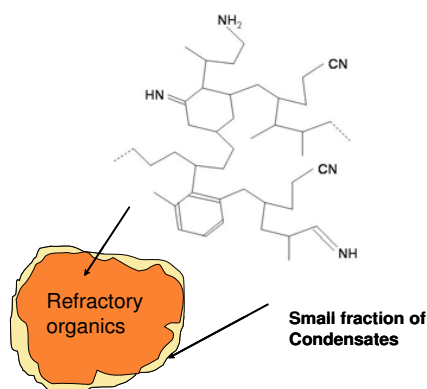


Figure 3: Model example of the chemical composition of Titan's aerosol from the Huygens-ACP data

Thus, altogether, these new data show the diversity of the locations where organic chemistry is taking place on Titan. Surprisingly the high atmosphere looks very active, with neutral and ion organic processes; the high stratosphere, where many organic compounds have already been detected before Cassini and since Cassini arrived in the Saturn system, also shows an active organic chemistry in the gas phase. In the lower atmosphere this chemistry seems mainly concentrated in the condensed phase. Titan's surface is probably covered with frozen volatile organics together with refractory, tholin-like, organic materials.

Irradiating effects of cosmic rays reaching Titan's surface may induce additional organic syntheses, particularly if part of these materials are dissolved in some small liquid bodies made of low molecular weight hydrocarbons (mainly methane and ethane). This could indeed allow the additional formation of reactive compounds such as azides as well as the polymerization of HCN (Raulin et al, 1995). Moreover, the interface between the liquid phase and the solid deposits at the surface may include sites of catalytic activity favourable to these additional chemical reactions.

In spite of the surface temperatures, even the presence of liquid water is not excluded. Cometary impacts on Titan may melt surface water ice, offering possible episodes as long as ~1000 years of liquid water (Artemieva and Lunine, 2003). This provides conditions for short terrestrial-like prebiotic syntheses at relatively low temperatures. Low temperatures reduce the rate constants of prebiotic chemical reactions, but may increase the concentration of reacting organics by eutectic effect which increases the rate of the reaction. In addition, the possible presence of a water-ammonia ocean in the depths of Titan, as expected from models of its internal structure (Tobie et al, 2005, and refs. included), may also provide an efficient way to convert simple organics into complex molecules, and to reprocess chondritic organic matter into prebiotic compounds. These processes may have very efficiently occurred at the beginning of Titan's history (with even the possibility of the water-ammonia ocean exposed to the surface) allowing a CHNO prebiotic chemistry evolving to compounds of terrestrial biological interest.

Even if these liquid water scenarios are false, the possibility of a pseudo biochemistry, evolving in the absence of a noticeable amount of O atoms cannot be ruled out, with a N-chemistry, based on "ammono" analogues replacing the O-chemistry (Raulin and Owen, 2002). Such alternatives of terrestrial biochemistry where, in particular the water solvent could be replaced by ammonia or other N-compounds, have also been recently re-examined by Benner (2002) and by Schulze-Makuch and Irwin (2004).

#### 4. LIFE ON TITAN?

Several ways can thus be considered in Titan's environment to drive chemistry to prebiotic chemistry and even to biotic systems on Titan. But if life emerged on Titan, are Titan's conditions compatible with the sustaining of life? The surface is too cold and not energetic enough to provide the right conditions. However, the (still hypothetical) subsurface oceans may be suitable for life. Fortes (2000) has shown that there are no insurmountable obstacles. With a possible temperature of this ocean as high as about 260 K and the possible occurrence of cryovolcanic hotspots allowing 300 K, the temperature conditions in Titan's subsurface oceans could allow the development of living systems. Even at depth of 200 km, the expected pressure of about 5 kbar is not incompatible with life, as shown by terrestrial examples. The expected pH of an aqueous medium made of 15 % by weight of  $\text{NH}_3$  is equivalent to a pH of 11.5. Some bacteria can grow on Earth at pH 12. Even the limited energy resources do not exclude the sustaining of life.

Taking into account only the potential radiogenic heat flow ( $\sim 5 \times 10^{11}$  W) and assuming that 1% of that is used for volcanic activity and 10% of the later is available for living system metabolism, Fortes (2000) estimates an energy flux available in the subsurface oceans of about  $5 \times 10^8$  W. Such a flux corresponds to the production of about  $4 \times 10^{11}$  mol of ATP per year and about  $2 \times 10^{13}$  g of biomass per year. If we assume an average turn over for the living systems in the order of one year, the biomass density would be  $1 \text{ g/m}^2$ . This is very small compared to the lower limit of the value of the biomass for the Earth (about 1000 to 10000  $\text{g m}^{-2}$ ). Nevertheless, this indicates the possible presence of a limited but not negligible bioactivity on the satellite. The biota on Titan, if any, assuming that the living systems are similar to the ones we know on Earth, and based on the chemistry of carbon and the use of liquid water as solvent, would thus be localised in the subsurface deep ocean. Several possible metabolic processes such as nitrate/nitrite reduction or nitrate/dinitrogen reduction, sulphate reduction and methanogenesis have been postulated (Simakov, 2001) as well as the catalytic hydrogenation of acetylene (Abbas & Schulze-Makuch, 2002; McKay & Smith, 2005).

As expected, no sign of macroscopic life has been detected by Huygens when approaching the surface of after it landed. This can be concluded in particular from the many pictures taken by DISR of the same location on Titan during more than one hour after landing. But this does not exclude the possibility of the presence of a microscopic life. The metabolic activity of the corresponding biota, even if it is localized far from the surface, in the deep internal structure of Titan, may produced chemical species which diffuse through the ice mantle covering the hypothetical internal ocean and feed the atmosphere. It has even been speculated in several publications that the methane we see in the atmosphere today is the product of biological activity (include a citation/reference here). If this was the case, the atmospheric methane would be notably enriched in light carbon. Indeed, on Earth, biological processes induce an isotopic fragmentation producing an enrichment in  $^{12}\text{C}$ :  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  increases from 89 (the reference value, in the Belemnite of the Pee Dee Formation) to about 91-94 depending on the biosynthesis processes. The  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio in atmospheric methane on Titan, as determined by the GC-MS instrument on Huygens is 82 (Niemann et al, 2005). Although we do not have a reference for  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  on Titan, this low value suggests that the origin of methane is likely to be abiotic.

#### 4. CONCLUSIONS

Although exotic life, like methanogenic life in liquid methane cannot be fully ruled out (McKay and Smith, 2005), the presence of extant or extinct life on Titan seems very unlikely. Nevertheless, with the new observational data provided by the Cassini-Huygens mission, the largest satellite of Saturn looks more than ever as a very interesting object for astrobiology. The several analogies of this exotic and cold planetary body with the Earth and the complex organic chemical processes which are going on now on Titan provide a fantastic means to better understand the prebiotic processes which are not reachable anymore on the Earth, at the scale and within the whole complexity of a planetary environment.

The origin and cycle of methane on Titan illustrate the whole complexity of the Titan's system. Methane may be stored in large amount in the interior of the satellite, under the form of clathrates (methane hydrates) trapped during the formation of the satellite from the Saturnian subnebula where it was formed by Fisher-Tropsch processes (Sekine et al, 2005). It may also be produced through high pressure processes, like serpentinization allowing the formation of  $H_2$  by reaction of  $H_2O$  with ultramafic rocks, or by cometary impact (Kress and McKay, 2004). Interestingly, those processes have rarely been considered in the case of the primitive Earth, although they may have contributed to a possible reducing character of the primordial atmosphere of our planet, a possibility which is currently being re-examined (Feng et al, 2005). This is an example of how Titan's study is indeed providing new insights into terrestrial chemical evolution.

In Titan's atmosphere, methane is photolysed by solar UV, producing mainly ethane and tholins-like organic matter. The resulting life time of methane in Titan's atmosphere is relatively short (about 10 to 30 myr). Thus methane stored in Titan's interior may be continuously replenishing the atmosphere, through degassing induced by cryovolcanism which has been clearly evidenced from the first images of Titan's surface provided by the VIMS, ISS and Radar instrument on Cassini (Sotin et al, 2005). In any case, the methane cycle should result in the accumulation of large amounts of complex organics on the surface and large amounts of ethane, which mixed with the dissolved atmospheric methane should form liquid bodies on the surface or in the near sub-surface of the satellite.

The Cassini-Huygens mission is far from complete. It will continue its systematic exploration of the Saturnian system up to 2008, and probably 2011 if the extended mission is accepted. Numerous data of paramount importance for astrobiology are still expected from several of its instruments (Table 1). The CIRS spectrometer should be able to detect new organic species in the atmosphere during the future limb observation of Titan, especially at the pole. ISS and VIMS should provide a detailed picture of Titan's surface revealing the complexity but also the physical and chemical nature of this surface and its diversity. Radar observation will also continue the systematic coverage of Titan's surface which shows contrasted regions of smooth and rough areas, suggesting a possible shoreline. The coupled observation of the same regions by these instruments will be essential to better understand the geology of Titan's surface. The already available data of this new, exotic and astonishing world already show that a future mission to Titan is needed if we want to understand the prebiotic-like chemistry which is occurring, in particular on Titan's surface. Such a mission, with surface mobility (using ballooning) and surface sampling and chemical analysis is now under study.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the Cassini-Huygens teams, and particularly the Huygens project scientist, Jean-Pierre Lebreton, his colleague Olivier Witasse, and the PI's of the Huygens instruments, especially Guy Israel and Hasso Niemann, for making available several of the data used in this paper. Final thanks go to the European Space Agency, ESA, and the French Space Agency, CNES, for financial support.

#### REFERENCES

- O. Abbas and D. Schulze-Makuch, "Acetylene-based pathways for prebiotic evolution on Titan", *ESA SP* 518, 345-348 (2002).
- N. Artemieva and J. Lunine, "Cratering on Titan: impact melt, ejecta, and the fate of surface organics", *Icarus* 164, 471-480 (2003).
- S. Benner, <http://www7.nationalacademies.org/ssb/weirdlife.html>.
- J.-M. Bernard, P. Coll and F. Raulin, "Variation of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues", *ESA SP* -518, 623-625 (2002).
- J.-M. Bernard, P. Coll, A. Coustenis and F. Raulin, "Experimental simulation of Titan's atmosphere detection of ammonia and ethylene oxide", *Planet. Space Sci.* 51, 1003-1011 (2003).

- P. Coll, J.-M. Bernard, R. Navarro-González and F. Raulin, "Oxirane: An exotic oxygenated organic compound in Titan?", *Astrophys. J.* 598, 700-703 (2003).
- P. Coll, D. Coscia, M.-C. Gazeau and F. Raulin, "Review and latest results of laboratory investigation of Titan's aerosols", *Origins of Life and Evol. Biosph.* 28, 195-213 (1998).
- P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M.-C. Gazeau, S.I. Ramirez, G. Cernogora, G. Israel and F. Raulin, "Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase", *Planet. Space Sci.* 47, 1331-1340 (1999a).
- P. Coll, J.-C. Guillemin, M.-C. Gazeau and F. Raulin, "Report and implications of the first observation of C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> in laboratory simulations of Titan's atmosphere", *Planet. Space Sci.*, 47, 1433-1440 (1999b).
- D.P. Cruikshank, H. Imanaka and C.M. Dalle Ore, "Tholins as coloring agents on outer Solar System bodies", *Adv. Space Res.* 36, 178-183 (2005).
- P. Ehrenfreund, J.P. Boon, J. Commandeur, C. Sagan, W.R. Thompson and B.N. Khare, "Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini-Huygens mission" *Adv. Space Res.* 15 (3), 335-342 (1995).
- T. Feng, B.T. Owen, A.A. Pavlov and H. De Sterck, "A Hydrogen-Rich Early Earth Atmosphere", *Science* 308, 1014-1017 (2005).
- F.M. Flasar et al, "Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition", *Science* 308, 975-978 (2005).
- A.D. Fortes, "Exobiological implications of a possible ammonia-water ocean inside Titan". *Icarus* 146, 444-452 (2000).
- M. Fulchignoni et al, "Titan's physical characteristics measured by the Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI)". *Nature* 438, 785-791 (2005).
- D. Gautier and T. Owen, "Touring the Saturnian system: the atmosphere of Titan and Saturn", *Space Science Review* 104, 347-376 (2002).
- E. Hébrard, Y. Benilan and F. Raulin, "Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan", *Adv. Space Res.* 36, 268-273 (2005).
- H. Imanaka, B.N. Khare, J.E. Elsila, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, D.P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui and R.N. Zare, "Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze", *Icarus* 168, 344-366 (2004).
- G. Israël, C. Szopa, F. Raulin, M. Cabane, H.B. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, J.-F. Brun, E. Chassefière, P. Coll, E. Condé, D. Coscia, A. Hauchecorne, P. Millian, M.J. Nguyen, T. Owen, W. Riedler, R.E. Samuelson, J.-M. Siguier, M. Steller, R. Sternberg and C. Vidal-Madjar, C. 2005. Evidence for the presence of complex organic matter in Titan's aerosols by in situ analysis. *Nature* 438, 796-799 (2005).
- B.N. Khare, C. Sagan, E.T. Arakawa, F. Suits, T.A. Callicott and M. W. Williams, "Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: from soft X-rays to microwave frequencies", *Icarus* 60, 127-137 (1984).
- B.N. Khare, C. Sagan, H. Ogino, B. Nagy, C. Er, K.H. Schram and E.T. Arakawa, "Amino acids derived from Titan tholins", *Icarus* 68, 176-184 (1986).
- M.E. Kress and C.P. McKay, "Formation of methane in comet impacts: implications for Earth, Mars, and Titan", *Icarus* 168, 475-483 (2004).
- S. Lebonnois, D. Toublanc, F. Hourdin and P. Rannou, "Seasonal variations of Titan's atmospheric composition", *Icarus* 152 (2), 384-406 (2001).
- J.P. Lebreton, O. Witasse, C. Sollazzo, T. Blancquaert, P. Couzin, A.-M. Schipper, J. Jones, D. Matson, L. Gurvits, D. Atkinson, B. Kazeminejad and M. Perez, "Huygens Descent and Landing on Titan: Mission Overview and Science highlights" *Nature* 438, 758-764 (2005).
- J.I. Lunine, "Does Titan have an ocean? A review of current understanding of Titan's surface", *Rev. Geophys.* 31 (2), 133-149 (1993).
- G.D. McDonald, W.R. Thompson, M. Heinrich, B.N. Khare and C. Sagan, "Chemical investigation of Titan and Triton tholins", *Icarus* 108, 137-145 (1994).
- C.P. McKay, "Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze", *Planet. Space Sci.* 44, 741-747 (1996).
- C.P. McKay, J.B. Pollack and R. Courtin, "The greenhouse and antgreenhouse effects on Titan", *Science* 253, 1118-1121 (1991).
- C.P. McKay and H.D. Smith "Possibilities for methanogenic life in liquid methane on the surface of Titan", *Icarus* 178, 274-276 (2005).
- H.B. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, G.R. Carignan, J.E. Demick, R.L. Frost, D. Gautier, J.A. Haberman, D.N. Harpold, D.M. Hunten, G. Israel, J.I. Lunine, W.T. Kasprzak, T.C. Owen, M. Paulkovich, F. Raulin, E. Raaen, S.H. Way, "The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe", *Nature*, 438, 779-784 (2005).
- T. Owen, "On the origin of Titan's atmosphere", *Planet. Space Sci.* 48, 747-752 (2000)..
- S.I. Ramirez, P. Coll, A. Da Silva, R. Navarro-Gonzalez, J. Lafait and F. Raulin, "Complex Refractive Index of Titan's Aerosol Analogues in the 200-900 nm domain", *Icarus* 156, 515-530 (2002).
- F. Raulin, P. Bruston, P. Paillous and R. Sternberg, "The low temperature organic chemistry of Titan's geofluid", *Adv. Space Res.* 15 (3), 321-333 (1995)..
- F. Raulin and T. Owen, "Organic chemistry and exobiology on Titan", *Space Science Review* 104 (1-2), 379-395 (2002).
- C. Romanzin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan, E. Hébrard, A. Jolly, F. Raulin, S. Boyé-Peronne, S. Douin., D. Gauiyacq, N. Shafizadeh and G. Taieb, "Laboratory investigations on CH<sub>4</sub> photochemistry in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulation", *Adv. Space Res.* 38, 258-267 (2005).
- C. Sagan and B.N. Khare, "Tholins : Organic chemistry of interstellar grains and gas", *Nature* 277, 102-107 (1979).

- D. Schulze-Makuch and L.N. Irwin, *Life in the Universe. Expectations and constraints*, Springer, New York, 2004..
- Y. Sekine, S. Sugita, T. Shido, T. Yamamoto, Y. Iwasawa, T. Kadono and T. Matsui, "The role of Fischer–Tropsch catalysis in the origin of methane-rich Titan", *Icarus* **178**, 154-164 (2005).
- M.B. Simakov, "The possible sites for exobiological activities on Titan", *ESA SP* **496**, 211-214 (2001).
- C. Sotin, R. Jaumann, B.J. Buratti, R.H. Brown, R. N. Clark, L. A. Soderblom, K.H. Baines, G. Bellucci, J.-P. Bibring, F. Capaccioni, P. Cerroni, M. Combes, A. Coradini, D.P. Cruikshank, P. Drossart, V. Formisano, Y. Langevin, D.L. Matson, T.B. McCord, R.M. Nelson, P.D. Nicholson, B. Sicardy, S. LeMouelic, S. Rodriguez, K. Stephan and C.K. Scholz, "Release of volatiles from a possible volcano from near-infrared imaging of Titan", *Nature* **435**, 786-789 (2005).
- C.R. Stoker, P.J. Boston, R.L. Mancinelli, W. Segal, B.N. Khare and C. Sagan, "Microbial metabolism of tholins", *Icarus* **85**, 241-256 (1990).
- G. Tobie, O. Grasset, J.I. Lunine, A. Mocquet and C. Sotin, "Titan's internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model", *Icarus* **175**, 496-502 (2005).
- M.G. Tomasko, B. Archinal, T. Becker, B. Bezard, M. Bushroe, M. Combes, D. Cook, A. Coustenis, C. de Bergh, L. E. Dafoe, L. Doose, S. Doute, A. Eibl, S. Engel, F. Gliem, B. Grieger, K. Holso, E. Howington-Kraus, E. Karkoschka, H.U. Keller, R. Kirk, R. Kramm, M. Küppers, P. Lanagan, E. Lellouch, M. Lemmon, J. Lunine, E. McFarlane, J. Moores, G.M. Prout, B. Rizk, M. Rosiek, P. Rueffer, S.E. Schröder, B. Schmitt, C. See, P. Smith, L. Soderblom, N. Thomas and R. West, "Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface", *Nature*, **438**, 765-778 (2005).
- B.N. Tran, J.C. Joseph, J.P. Ferris, P.D. Persans and J.J. Chera, "Simulation of Titan haze formation using a photochemical flow reactor: The optical constants of the polymer", *Icarus* **165**, 379-390 (2003).
- R.A. West, M.E. Brown, S.V. Salinas, A.H. Bouchez and H.G. Roe, "No oceans on Titan from the absence of a near-infrared specular reflection". *Nature* **436**, 670-672 (2005).
- E.H. Wilson and S.K. Atreya, "Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere", *J. Geophys. Res. - Planets* **109**(E6), E06002 (2004).
- J.C. Zarnecki, M.R. Leese, B. Hathi, A.J. Ball, A. Hagermann, M.C. Towner, R.D. Lorenz, J.A.M. McDonnell, S.F. Green, M.R. Patel, T.J. Ringrose, P.D. Rosenberg, K.R. Atkinson, M.D. Paton, M. Banaszkiewicz, B.C. Clark, F. Ferri, M. Fulchignoni, N.A.L. Ghafoor, G. Karg, H. Svedhem, J. Delderfield, M. Grande, D.J. Parker, P. G. Challenor and J.E. Geake, "A soft solid surface on Titan as revealed by the Huygens Surface Science Package", *Nature* **438**, 792-795 (2005).



## **Incertitudes photochimiques dans les modèles de l'atmosphère de Titan : Revue et conséquences**

**Résumé :** La modélisation photochimique reste un outil essentiel pour la compréhension des mécanismes se déroulant dans l'atmosphère de Titan. Comme dans toute autre démarche scientifique, pour assurer la pertinence des représentations théoriques, il est ainsi très important d'évaluer la précision sur la formulation des processus physico-chimiques évoqués et d'étudier leur sensibilité aux incertitudes expérimentales, souvent peu négligeables, attachées aux paramètres photochimiques implémentés. Bien que fréquemment abordées dans la littérature, les études de sensibilités classiques, faisant varier chacun de ces paramètres indépendamment les uns des autres, sont peu pertinentes dans la mesure où elles ne reposent jamais sur des représentations correctes des non-linéarités inhérentes à de tels modèles.

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi de développer des modèles aux dimensions réduites (0D et 1D) de l'atmosphère neutre de Titan en estimant pour la première fois l'impact global sur les résultats théoriques des incertitudes des différents processus photochimiques dictant son évolution. Nous nous appuyons d'abord sur une revue exhaustive des incertitudes existantes sur les paramètres photochimiques inclus dans un tel modèle de l'atmosphère de Titan, puis sur un traitement adéquat des non-linéarités à travers l'application d'une méthode de Monte-Carlo. Nous en déduisons une représentation théorique originale de la précision attachée aux modèles théoriques de cette atmosphère permettant d'une part des analyses pertinentes de propagation des incertitudes sur différents paramètres expérimentaux, et d'autre part des interprétations théoriques et observationnelles plus réalistes.

### **Mots-clefs :**

Titan - Atmosphère - Modèle photochimique - Incertitudes - Méthode de Monte-Carlo

---

## **Photochemical uncertainties in modeling Titan's atmosphere : Review and consequences**

**Abstract :** Theoretical models of Titan's atmosphere require a detailed and accurate description of all important processes relevant to its photochemistry. Particularly sensitive to the imprecision attached to the different kinetic parameters they enclose, such modeling studies inevitably present an overall uncertainty, which is even supposed to be contributing mostly to the discrepancies between observations and computed predictions. As in any other scientific experiment, a rigorous evaluation of their overall uncertainty is therefore crucial if we are to place confidence in the modeled results. Yet, traditional sensitivity studies, which simply vary each parameter in turn and disregard any inherent nonlinearity, do not estimate it correctly.

The objective of this thesis is to develop photochemical models of Titan's neutral atmosphere (0D and 1D) and to assess for the first time the overall imprecision in computed results arising from uncertainties in the photochemical parameters used. Through a comprehensive cross-examination of extensive photochemical rates database, we review the different photochemical sources of uncertainties in Titan's atmosphere modeling. By adequately treating enclosed nonlinearities through a Monte-Carlo procedure, we are then able to assess their effect on the computed results. Our original calculations establish that this effect could be so significant as to challenge any comparisons with observations and any potential conclusions subsequently inferred, and advocate for substantial efforts in promoting experimental studies which would greatly assist in developing planetary atmospheric models that more accurately -and usefully- reproduce observations.

### **Keywords :**

Titan - Atmosphere - Photochemical model - Uncertainties - Monte-Carlo method